PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 5 — 1. März 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 7 am 14. März 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

M. Reiss, Die Photophorese, Elektro- und Magnetophotophorese. S. 185.

Vorträge von der 14. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 9. und 10. Januar 1932 in Leipzig:

E. Grossmann, Die Schallabsorptionsbande der Kohlensäure. S. 202.

E. Rexer, Lichtelektrische Koagulation von Natrium in Steinsalz. S. 202.

A. Smekal, Zur Photochemie der Kristallbaufehler. S. 204.

L. Rhode und K. Schnetzler, Eine neue Methode zur Messung des Nachleuchtens von Gasentladungen. S. 206.

H. Dember, Über die Vorwärtsbewegung von Elektronen durch Licht. S. 207.

L. Bergmann, Über einen lichtelektrischen Effekt in Halbleitern. S. 209.

G. Joos und A. Herrmann, Zur Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Prädissoziation. S. 213.

Originalmitteilungen:

J. Kömmnick und E. Lübcke, Zur Messung des Kathodenfalles in Quecksilberdampf-Entladungen. S. 215.

H. Falkenhagen u. E. L. Vernon, Zur Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten verdünnter starker Elektrolyte. S. 218.

F. Almasy, Eine lichtstarke Apparatur zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren und von Ramanspektren. S. 221.

A. Deubner, Hochfrequenzleitfähigkeit von Elektrolyten auf kalorimetrischem Wege. S. 223.

W. Kaufmann, Bemerkung zu den „Hand-Regeln" der Elektrodynamik. S. 227.

Besprechungen:

Cl. Schäfer und F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. S. 228.

E. Wigner, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren. S. 228.

P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht 1913—1928. S. 228.

H. Dingler, Das System. S. 229.

Flüssige Kristalle und Lebewesen. S. 229.

G. v. Gleich, Einsteins Relativitätstheorien und physikalische Wirklichkeit. S. 229.

R. Girtler, Einführung in die Mechanik fester elastischer Körper und das zugehörige Versuchswesen. S. 230.

Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Ergänzungswerk Bd. I: Bandenspektren v. W. Weizel. S. 230.

M. A. Lafay, Cours de Physique. Tome I: Acoustique-Electricité. S. 231.

P. H. Prausnitz und J. Reitstötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten. S. 231.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Systemnummer 59: Eisen, Teil B, Lieferung 4. S. 232.

City Noise: Bericht der Noise Abatement Commission, Department of Health. S. 232.

Himmelsalmanach für das Jahr 1932. S. 232.

Personalien. S. 232.

Angebote. S. 232.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Photophorese, Elektro- und Magnetophotophorese.

Von Max Reiss.

Die bekannte, von Ehrenhaft (**6**) entdeckte und Photophorese genannte Erscheinung, daß kleine, im Gase suspendierte Probekörper (Pk.) der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-5} cm, wenn sie von einem konzentrierten Lichtstrahl beleuchtet werden, in Bewegung geraten, hat in der letzten Zeit noch an Interesse gewonnen, da es gelungen ist, Bewegungserscheinungen an kleinen Probekörpern zu finden, zu deren Zustandekommen außer intensiver Bestrahlung noch die gleichzeitige Wirksamkeit eines elektrischen oder magnetischen Feldes nötig ist (Elektrophotophorese und Magnetophotophorese).

Der Grundversuch (**6**) läßt sich am übersichtlichsten ausführen, indem man den geladenen Pk. zwischen zwei horizontalen Kondensatorplatten (Ehrenhaftscher Kondensator), deren Spannung so eingestellt wird, daß die elektrische Kraft auf den geladenen Pk. dem Gewichte desselben das Gleichgewicht hält, ausschwebt. Außerdem trifft man die Einrichtung, daß er abwechselnd von der linken und rechten Seite von horizontalen, stark konzentrierten Lichtstrahlen beleuchtet werden kann. Dabei zeigt es sich, daß es Pk. gibt, die sich horizontal in der Einfallsrichtung des Strahles (positive Photophorese) und solche, die sich entgegen der Einfallsrichtung des Lichtstrahles (negative Photophorese) in horizontaler Richtung mit einer Geschwindigkeit der Größenordnung 10^{-3} cm/sec bei Atmosphärendruck, die einer Kraft der Größenordnung 10^{-10} Dyn entspricht, bewegen. Daß der Effekt nicht durch eine Strömung im Gase vorgetäuscht sein kann, zeigt der folgende Versuch: Es seien zwei Teilchen verschiedenen Materiales ausgeschwebt, bei intensiver Bestrahlung bewegt sich gleichzeitig der eine Pk. nach links, der andere nach rechts. Bezeichnet $v_{P\lambda}$ die gleichförmige Geschwindigkeit unter dem Einflusse der Bestrahlung (photophoretische Geschwindigkeit), so ist diese Ge-

schwindigkeit der wirkenden Kraft proportional

$$v_{Pk} = B \cdot K,$$

wobei B die Beweglichkeit des Pk. bedeutet.

Läßt man nun den Pk. im diffusen Lichtstrahle, der auf den Pk. keine bewegende Kraft ausübt, frei fallen, so gilt die Gleichung:

$$v_f = B \cdot mg,$$

wobei v_f die gleichförmige Fallgeschwindigkeit im reibenden Medium (Gas) und m die Masse des Pk. bedeutet. Bei Kenntnis der Masse des Pk. läßt sich also aus diesen beiden Gleichungen die photophoretische Kraft bestimmen[1]).

Die verwendeten Pk. wurden bei den nun zu besprechenden Versuchen durch Zerstäubung des betreffenden Materiales im elektrischen Lichtbogen oder Verdampfen mittels eines Bunsenbrenners gewonnen. Als Gas wurde meistens Stickstoff verwendet.

Es ergab sich (**6**, **7**, **16**, **17**), daß *Au*, *Ag*, *Hg*, *K*, *Na*, *Mg*, *Cu*, *Zn*, *Cd* lichtpositive Partikel, *S*, *Se*, *P*, *Sn*, *Pb*, *J* und *Te* lichtnegative liefern. Auch manche *Ag*-Pk. sind lichtnegativ. Lichtneutral sind z. B. Wasser- und Öltröpfchen. Bei *Te*, *Se*, *As*, *Sb*, *J*, die in verschiedenen allotropen Modifikationen auftreten, entstehen je nach der Erzeugungsart sowohl lichtpositive wie auch lichtnegative Pk.

Ehrenhaft und Terada (**10**) weisen darauf hin, daß die lichtpositiven Materialien der ersten und zweiten Kolonne des periodischen Systems der Elemente angehören, die lichtnegativen den Kolonnen höher als die dritte.

Genaue Untersuchungen an Schwefel (**7**) ergaben: Schwefel liefert bei Verdampfung lichtnegative Pk. Die nach Stokes-Cunningham berechneten Radien zeigen zunächst ein Ansteigen der photophoretischen Kraft:

Mit wachsendem Radius von $1 \cdot 10^{-5}$ cm bis $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm steigt die Kraft von 0,14 bis $1{,}9 \cdot 10^{-10}$ Dyn. Von hier an fällt die Kraft mit wachsendem Radius, um bei Pk. größer als $4 \cdot 10^{-5}$ cm bei der verwendeten Lichtintensität zu verschwinden.

Die Untersuchungen an Selen[2]) (**7**, **16**, **22**) ergaben: Je nach der Erwärmungsdauer des *Se* bei der Erzeugung der Pk. treten lichtnegative oder lichtpositive Pk. auf und zwar bei kurzer Erwärmungsdauer (6 bis 10 Sek.) lichtnegative, bei längerer (10 bis 15 Sek.) neben diesen auch lichtpositive. Man fand drei Arten von *Se*-Teilchen:

1. Lichtpositive *Se*-Teilchen; sie sind orange bis hellrot und vollkommen massenkonstant (Nachweis der Konstanz der Masse durch Nachweis der Konstanz der Fallgeschwindigkeit des Pk. vor und nach den Versuchen). Die Radien dieser lichtpositiven Teilchen reichen von $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm bis zu den großen, nur mehr schwer meßbaren Teilchen der Größenordnung 10^{-4} cm (photophoretische Kraft mit dem Radius ansteigend von 2,3 bis etwa $250 \cdot 10^{-10}$ Dyn). Es gelang nicht, kleinere lichtpositive Teilchen als $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm zu finden. Die photophoretische Kraft ist bei den meisten dieser Teilchen von der Zeit unabhängig. Einige dieser lichtpositiven Teilchen zeigen jedoch nach einigen Minuten eine Abnahme der photophoretischen Kraft und werden nach einiger Zeit lichtnegativ. Interessanterweise sind diese Pk. aber wieder lichtpositiv, wenn die Kühlung aus dem Strahlengang genommen wird. Das scheint ein Beweis dafür, daß die Bewegung des Pk. durch Überlagerung positiver und negativer Kräfte zustandekommt.

2. Lichtnegative *Se*-Teilchen: Die Pk. dieser Kategorie zeigen charakteristische Beugungsfarben, die photophoretische Kraft ist durchwegs von der Zeit unabhängig. Die Kraft steigt vom Radius 1,0 bis $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ (von 2,2 bis $4{,}0 \cdot 10^{-10}$ Dyn), erreicht hier ein Maximum und fällt dann bis zu Radien von $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm. Größere lichtnegative Pk. dieser Kategorie als $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ zu finden gelang nicht. Es scheint also, als ob oberhalb von $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm nur lichtpositive, unterhalb dieses Radius nur lichtnegative Pk. existenzfähig wären. Für die Pk. dieses Grenzgebietes wurden Unregelmäßigkeiten gefunden.

3. Weiße lichtnegative *Se* Pk.

Sie entstehen bei sehr starker Erhitzung. Von den lichtnegativen Pk. der Kategorie 2 unterscheiden sie sich durch ihre weiße Farbe. Die photophoretische Kraft ist nicht nur infolge der Verdampfung der Pk., sondern auch bei konstantem Radius mit der Zeit veränderlich[1]). Es ergibt sich auch hier ein Maximum der photophoretischen Kraft (beim Radius $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm). Bei sehr großen Pk. wird die Kraft verschwindend klein.

Ähnliche Verhältnisse wie Selen zeigt auch Tellur. Es gibt auch hier (**17**) mindestens zwei Modifikationen, bei der einen, die der roten beim Selen entspricht, sind fast alle lichtpositiv und nur ganz kleine lichtnegativ. Bei der zweiten, die der weißen beim Selen entspricht, sind fast alle Pk., auch die größeren, lichtnegativ.

1) Dabei ist aber zu bedenken, daß bei nicht kugelförmigen Teilchen die Beweglichkeit in diesen beiden Gleichungen verschiedene Werte haben wird, da sich der Pk. bei Wirksamkeit eines elektrischen Feldes (Pk. ausgeschwebt) ausrichtet und daher eine andere Beweglichkeit hat als ohne Feld (freier Fall).

2) Die Selen Pk. wurden bei anderer Lichtintensität als die Schwefel-Pk. gemessen.

1) Hier dürfte es sich vielleicht um eine Änderung irgendwelcher Konstanten des Teilchens bei seiner Abkühlung handeln, wie es für Selen schon bekannt ist, Chr. Ries, „Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens".

Patterson und Whytlaw Gray wiederholten im Jahre 1926 die Photophoreseversuche in anderer Form (**8**). In ein 1 Litergefäß wurde die betreffende Substanz als Rauch eingeblasen, oder der feinverteilte Stoff wurde aufgewirbelt. Durch das Gefäß wurde der Strahl einer Bogenlampe geschickt, so daß sich der Brennpunkt in der Mitte des Gefäßes befand. Beobachtet wurde mit dem freien Auge oder einem schwachen Mikroskop. Kein, oder nur ein sehr schwacher Effekt wurde gefunden an: CaF_2, $CaSO_4$, Sb_2O_3, *Smalte*, MgO, an Öl- und Wassertröpfchen. Starke Effekte an: Lampenruß, Graphit, Eisenspäne, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, Brillantgrün und Methylenblau, noch deutliche Effekte an: *Cu*, Cr_2O_3, $BaCl_2$, $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, $(NH_4)_2\,Cr_2O_7$, *J*, *S* und *Se*. In den meisten Fällen wurde bei derselben Substanz sowohl positive als auch negative Photophorese gefunden (was mit den Befunden von Mattauch und Parankiewicz im Einklang steht). Sie untersuchten bei einem Druck von 10 mm *Hg* und fanden Geschwindigkeiten bis zu 1 cm pro Sekunde. Am stärksten ist der Effekt bei gefärbten und stark absorbierenden Substanzen. Patterson und Whytlaw Gray finden auch Bewegungsimpulse senkrecht zum Lichtstrahl, analog den von Ehrenhaft und Konstantinowsky gefundenen, (siehe (**25**) und Fußnote Seite 197), so daß das Teilchen senkrecht durch den Strahl läuft und am oberen Ende desselben im Gleichgewicht bleibt. Auch eigentümliche oszillierende Bewegungen mancher Pk. kamen vor. Sehr selten (kaum 2 bis 3 Promille) finden sie Teilchen, die einen Übergang von positiver zu negativer Photophorese oder umgekehrt zeigen.

Eine genaue Untersuchung führte Ehrenhaft an Silberteilchen durch (**6**) und gelangte zu dem Schlusse, daß die Bewegung dieser Teilchen unter dem Einfluß der Bestrahlung dem Lichtdrucke zuzuschreiben sei.

Betrachtet man nämlich eine Kugel, die groß gegen die Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist, so daß die Beugung an der Kugel vernachlässigt werden kann, so ist der Strahlungsdruck für eine absolut reflektierende Kugel nach Schwarzschild (**26**)

$$P = \pi a^2 w,$$

wenn a der Radius der Kugel und w die Energiedichte der Strahlung ist. Das Verhältnis V des Lichtdruckes zur einfallenden Energie $\frac{P}{\pi a^2 w}$ ist also für große Kugeln gleich eins. Für vollkommen reflektierende Kugeln fand Schwarzschild, daß V zunächst langsam ansteigt, wenn man den Kugelradius verkleinert. Wenn der Kugelradius auf etwa $^1/_3$ der Wellenlänge herabgesunken ist, so erfolgt ein starkes Ansteigen, welches bei Kugeln von etwa $^1/_6$ der Wellenlänge Radius zu einem Maximum bei 2,5 führt. Bei weiterer Verkleinerung des Radius sinkt das Verhältnis noch plötzlicher ab, als es früher angestiegen ist. Für Kugelradien von $^1/_{10}$ der Wellenlänge ist es bereits wieder unter Eins zurückgegangen und nimmt dann verschwindend kleine Werte an.

Aus dieser Schwarzschildschen Kurve folgert Ehrenhaft, daß bei der Wellenlänge von $7 \cdot 10^{-5}$ cm (Wellenlänge der maximalen Intensität der Bogenlampe) ein Maximum des Lichtdruckes für Kugeln vom Radius $1 \cdot 10^{-5}$ cm zu erwarten sei. Da nun Silberteilchen nicht als vollkommen reflektierend anzusehen sind verwendet Ehrenhaft den von Debye (**3**) abgeleiteten Ausdruck für das Verhältnis des Lichtdruckes auf eine Kugel mit dem komplexen Brechungsexponenten N zur auffallenden Energie $\pi a^2 w$

$$V = \frac{\lambda^2}{\pi^2 a^2} \Re \left\{ \sum_1^\infty (2n+1) \frac{a_n^1 + a_n^2}{2} - \sum_1^\infty \frac{2n+1}{n(n-1)} a_n^2 a_n^2 - \sum_1^\infty \frac{n(n+2)}{n+1} (a_n^1 a_{n+1}^1 + a_n^2 a_{n+1}^2) \right\}^{1}).$$

Ehrenhaft berechnete näherungsweise, daß für eine Wellenlänge von $7 \cdot 10^{-5}$ cm das Maximum des Verhältnisses von Lichtdruck und einfallender Energie bei einem Kugelradius von $9{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm liegt, also nahe dem Werte für eine ideal reflektierende Kugel. Die photophoretischen Messungen Ehrenhafts an Silberteilchen ergaben tatsächlich ein Maximum der Kraft bei einem Radius von $9{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm. Dieser Radius stimmt überein mit dem aus dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz und dem aus der Beugungsfarbe erschlossenen Radius, so daß also die Bestimmung des photophoretischen Maximums eine neue Möglichkeit der Radiusbestimmung bedeutete.

Ehrenhaft konstatierte ferner Druckunabhängigkeit der Photophorese des Silbers. Leider sind aber diese Messungen nicht an ein und demselben Pk. ausgeführt, so daß eine

1) Es ist:

$$a_n^1 = \frac{\psi_n(\varrho)\psi_n'(N\varrho) - N\psi_n'(\varrho)\psi_n(N\varrho)}{\zeta_n(\varrho)\psi_n'(N\varrho) - N\zeta_n'(\varrho)\psi_n(N\varrho)},$$

$$a_n^2 = \frac{N\psi_n(\varrho)\psi_n'(N\varrho) - \psi_n'(\varrho)\psi_n(N\varrho)}{N\zeta_n(\varrho)\psi_n'(N\varrho) - \zeta_n'(\varrho)\psi_n(N\varrho)},$$

$$\varrho = \frac{2\pi a}{\lambda}$$

$\psi_n(\varrho)$ und $\zeta_n(\varrho)$ sind in (10) und (12) definiert.

experimentelle Bestätigung der Richtigkeit der Auffassung der Photophorese der Silberteilchen als durch den Lichtdruck entstanden noch fehlt.

Um eine Entscheidung darüber zu treffen, ob es sich bei der Photophorese um eine direkte Einwirkung der Strahlung auf den Pk. oder um einen Sekundäreffekt, hervorgerufen durch das den Pk. umgebende Gas handle, untersuchten Ehrenhaft und Parankiewicz (**7**) die Abhängigkeit der photophoretischen Kraft von *Ag*, *Se* und *S* vom Gasdruck und der chemischen Natur des Gases. Doch wurde, wie erwähnt, nicht ein und derselbe Pk. in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Gasdrucken untersucht, sondern es wurden Pk. derselben Farbe, von denen unter Voraussetzung der Kugelgestalt auf Grund der Mieschen Theorie der Beugung des Lichtes an Kugeln angenommen wurde, sie seien ungefähr gleich groß, auf die photophoretische Kraft hin untersucht. Das Resultat dieser Untersuchungen war die Feststellung der Unabhängigkeit der positiven und negativen Photophorese von der Art des Gases (Stickstoff, Wasserstoff, Argon) und vom Gasdruck bis zu etwa 300 mm *Hg* und auch die wenigen Messungen der Photophorese an einem und demselben Pk., ergaben noch Unabhängigkeit der Erscheinung vom Gasdruck. Es war also bei dem vorhandenen experimentellen Material nur schwer möglich, die Erscheinung als Radiometerwirkung anzusprechen. Während man aber die positive Photophorese mit dem Lichtdruck identifizieren konnte, fehlte zunächst die Möglichkeit einer Ausdeutung der negativen Photophorese, nachdem Versuche zur Erklärung auf strahlungstheoretischer Grundlage naturgemäß fehlschlagen mußten (**9**) und Epstein (**9a**) nachwies, daß ein Lichtzug den elektromagnetischen Gleichungen widerspricht.

Schon Crookes, Pringsheim u. a. (**1**, **2**) hatten beobachtet, daß ein bestrahltes Radiometer sich unter Umständen gegen die Richtung der Bestrahlung bewegen könne. Doch vermuteten sie, daß diese Bewegung auf unreine Versuchsbedingungen zurückzuführen sei. Auch die Abhängigkeit der Radiometerkraft vom Gasdruck wurde von Crookes untersucht, der fand, daß die Kraft bei sinkendem Gasdruck ansteigt, einen Maximalwert erreicht und dann wieder abfällt. Reynolds (**1a**) stellte fest, daß die Lage des Maximums der Kraft von dem Verhältnis zwischen den Dimensionen der Flügel und der mittleren freien Weglänge des Gases abhängt.

Ein neuer Impuls in dieser Richtung ging durch die Entdeckung der Photophorese, insbesonders der negativen aus. Gerlach und Westphal (**11**) finden negative Bewegung an Flügelradiometern, wobei sie Störungen durch Fehlerquellen für ausgeschlossen halten. Gerlach (**13**) fand auch, daß bei einem Blättchen aus Molybdänglanz, dessen eine Seite frisch gespalten, die andere durch Oxydation ein wenig matt war, die Bestrahlung der frischen Spaltfläche nur negativen Effekt, die Bestrahlung der matten Fläche nur positiven Effekt ergab. Westphals und Gerlachs Untersuchungen an Radiometern aus verschiedenem Material und in verschiedenen Gasen ergaben (**11**, **12**, **12a**, **13**): Sowohl der positive, wie auch der negative Effekt ist in seiner Abhängigkeit vom Gasdruck darstellbar durch die Formel:

$$\frac{K}{K_0} = f\left(\lg \frac{p}{p_0}\right) \quad \text{(Westphalsche Radiometerfunktion).}$$

Dabei bedeutet K die Radiometerkraft beim Druck p, und p_0 jenen Wert von p, für den die Kraft den maximalen Wert K_0 erreicht. Der Verlauf von $\frac{K}{K_0}$ als Funktion von $\lg \frac{p}{p_0}$ ergab sich für Einplattenradiometer von verschiedener Flügelgröße und Gestalt und für verschiedene Gase als nahezu derselbe. Es zeigte sich ferner, daß die mittlere freie Weglänge l_0, die p_0 entspricht, beim Einplattenradiometer von der Größenordnung der Flügeldimensionen, beim Fadenradiometer von der Größenordnung des Fadendurchmessers ist. Die Kurve $\frac{K}{K_0}$ ist symmetrisch in bezug auf das Maximum.

Versuche Gerlachs mit spektral zerlegtem Licht (**13**) ergaben ferner, daß der negative Effekt an Molybdänglanz fast ausschließlich durch die rote und ultrarote Strahlung bedingt ist. Denn der negative Effekt verwandelt sich in den positiven, wenn die rote und ultrarote Strahlung ausgeschaltet wird. Umgekehrt zeigte sich, daß der negative Effekt relativ größer wird, wenn die kurzwelligen Strahlen ausgeschaltet werden. Es ist also daraus zu schließen, daß bei Bestrahlung mit weißem Licht der Radiometereffekt als Überlagerung von positivem und negativem Effekt aufzufassen ist. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die negativen Effekte einer radiometertheoretischen Erklärung ebenso zugänglich schienen wie die positiven. Man versuchte daher, sich wenigstens qualitativ vom Zustandekommen der negativen Photophorese durch Radiometerwirkung Rechenschaft zu geben[1]).

1) Es sollte etwa (Westphal) ein verschiedenes Verhalten der Vorder- und Rückseite des bestrahlten Teilchens bezüglich Wärmeleitfähigkeit und Emissionsvermögen, etwa bewirkt durch die Bestrahlung, die die Oberfläche verändern könne, eine negative Temperaturdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite des Teilchens und daher eine negative Kraftwirkung bewirken (**12a**).

Die Arbeiten von Rubinowicz (**14**) und von Laski und Zerner (**15**) versuchen eine Theorie der Radiometerwirkung auf Kugeln. Der Gedankengang ist bei beiden Autoren der folgende: Das Teilchen wird durch die Lichtwelle erwärmt, aus dem elektromagnetischen Felde im Inneren des Teilchens werden die Wärmequellen und aus diesen und den entsprechenden Randbedingungen das Wärmeleitungsproblem integriert und die Temperaturverteilung auf der Kugel berechnet. Die Radiometerkraft auf das Teilchen wird aus der Temperaturverteilung durch einen gaskinetischen Ansatz berechnet. Die beiden Arbeiten unterscheiden sich nun dadurch, daß Rubinowicz die mittlere freie Weglänge des Gases als groß gegen den Kugelradius annimmt, $l \gg a$ und die Temperatur des Gases an der Oberfläche der Kugel gleich der Temperatur im Unendlichen annimmt. Für die Radiometerkraft verwendet er einen von Knudsen für Platten abgeleiteten Ansatz.

Zerner-Laski betrachten den Fall $l \ll a$, verlegen den ganzen Temperatursprung nicht an die Oberfläche der Kugel, sondern nehmen einen allmählichen Temperaturausgleich im Gase an. Die Berechnung der Radiometerkraft erfolgt durch Bestimmung der Bewegungsgröße, die beim Wärmeausgleich an der Kugeloberfläche und im Gase auf die Kugel übertragen wird.

Es werde nun der Rubinowiczsche Gedankengang näher besprochen.

Die auf das im Gase suspendierte Teilchen wirkende Kraft ist gegeben durch:

$$K = \int P \cos \vartheta' \, df. \tag{1}$$

Dabei ist ϑ' der Winkel, den die dem einfallenden Lichte entgegengesetzte Richtung mit dem Radiusvektor vom Mittelpunkte der Kugel aus nach dem Flächenelement df einschließt und $P\,df$ die Radiometerkraft auf df. φ' sei der Winkel, den die Ebene durch die Richtung des einfallenden Lichtes und den Radiusvektor mit einer festen, durch die Richtung des einfallenden Lichtes gelegte Ebene bildet und r' der Radiusvektor.

Es ist also P als Funktion von ϑ' und φ' zu bestimmen. Einem positiven Vorzeichen von K entspricht lichtpositive, dem negativen Zeichen lichtnegative Bewegung. Für P wird nun nach Knudsen (**4**) und Smoluchowsky (**5**)

$$P = \frac{\gamma}{4} \frac{R\delta}{M} \tau \tag{2}$$

gesetzt, wobei berücksichtigt wurde, daß τ eine kleine Größe ist. (R Gaskonstante, δ Dichte des Gases, M Molekulargewicht, τ Temperaturüberschuß des Oberflächenelementes gegenüber dem umgebenden Gase, γ Akkomodationskoeffizient ($\leqq 1$)).

Es ergibt sich also:

$$K = \frac{1}{4} \gamma \frac{\delta R}{M} \int \tau \cos \vartheta' \, df$$
$$= \frac{1}{4} \gamma \frac{\delta R}{M} a^2 \int_{\vartheta'=0}^{\pi} \int_{\varphi'=0}^{2\pi} \tau \cos \vartheta' \sin \vartheta' \, d\vartheta' \, dq'. \tag{3}$$

Die Randbedingung des Wärmeleitungsproblems ergibt sich daraus, daß die vom Flächenelement reflektierten Moleküle die durch das Flächenelement fließende Wärme wegtransportieren. Nach Knudsen ist der Wärmetransport durch die Moleküle pro Flächenelement

$$Q = \frac{\frac{c_p}{c_v} + 1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \gamma \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{R^3}{M^3}} \sqrt{T} \delta \cdot \tau \cdot df \tag{4}$$

(c_p und c_v sind die beiden spezifischen Wärmen des Gases, T dessen Temperatur). Ist w der Wärmeleitungskoeffizient des Teilchens, dann ist $-w \frac{\partial \tau}{\partial r'} df$ die durch df fließende Wärme[1]).

Es muß also sein

$$h\tau + w \frac{\partial \tau}{\partial r'} = 0, \tag{5}$$

wobei h, der äußere Wärmeleitungskoeffizient gegeben ist durch:

$$h = \frac{\frac{c_p}{c_v} + 1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \gamma \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{R^3}{M^3}} \sqrt{T} \delta. \tag{6}$$

Es muß nun τ die Gleichung erfüllen:

$$s \cdot d \cdot \frac{\partial \tau}{\partial t} = w \Delta \tau + \sigma \mathfrak{E}^2 \tag{7}$$

(s spezifische Wärme des Teilchens, d dessen Dichte, σ elektrische Leitfähigkeit, $\mathfrak{E}$ elektrische Feldstärke). $\sigma \mathfrak{E}^2$ ist die durch die Absorption entstehende Joulesche Wärme. Da $\mathfrak{E}$, wie später erörtert wird, eine bekannte Funktion des Ortes ist, so gelingt es, durch Gleichung (7) mit der Randbedingung (5) τ innerhalb und an der Oberfläche der Kugel als Funktion des Ortes zu bestimmen.

Konstruiert man ein Polarkoordinatensystem r, φ, ϑ, das ebenso gelegen ist wie r', φ', ϑ', und sind die Komponenten von $\mathfrak{E}$ nach diesen Koordinaten $E_r, E_\varphi, E_\vartheta$

$$E_r = \Re(R e^{i\omega t}),\ E_\varphi = \Re(F e^{i\omega t}),\ E_\vartheta = \Re(T e^{i\omega t}),$$

(ω = Kreisfrequenz der Welle), so bestimmen sich nach Debye (**3**) R, F und T aus den zwei

[1]) In (**14a**) zeigt Rubinowicz, daß der Abfluß der Wärmeenergie eines Pk. durch Strahlung gegenüber dem durch das Gas erfolgenden zu vernachlässigen ist.

Potentialen Π_1^i und Π_2^i:

$$\left.\begin{aligned} R &= \frac{\partial^2 r\Pi_1^i}{\partial r^2} + K_i^2 r\Pi_1^i \\ F &= \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial^2 r\Pi_1^i}{\partial r\,\partial\varphi} + k_2^i\frac{1}{r}\frac{\partial r\Pi_2^i}{\partial\vartheta} \\ T &= \frac{1}{r}\frac{\partial^2 r\Pi_1^i}{\partial r\,\partial\vartheta} - k_2^i\frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial r\Pi_2^i}{\partial\varphi}. \end{aligned}\right| \quad (8)$$

Es ist dabei

$$K^2 = \frac{\varepsilon\mu\omega^2}{c^2} - i\frac{\mu\sigma\omega}{c^2}$$

$$k_1 = \frac{i\varepsilon\omega}{c} + \frac{\sigma}{c}$$

$$k_2 = \frac{i\mu\omega}{c}$$

(ε Dielektrizitätskonstante, μ Permeabilität, c Lichtgeschwindigkeit. Der Index i oder a bedeutet, daß die betreffende Größe für den Innenraum bzw. Außenraum der Kugel zu nehmen ist[1]).

Nachdem nun die Verteilung der elektrischen Kraft und damit die Wärmequellen im Inneren des Teilchens bekannt sind, kann an die Lösung des Wärmeleitungsproblems geschritten werden. Es wird jedoch bei Rubinowicz der Ausdruck für τ nur so weit angegeben, als er für die Berechnung der Kraft K notwendig ist. Es sollen also in der Darstellung von τ nur jene Glieder beibehalten werden, die für die Berechnung der Kraft K einen nicht verschwindenden Beitrag liefern. Berechnet man nun den Ausdruck $\sigma\mathfrak{E}^2$ der Wärmeleitungsgleichung und setzt ihn in die Gleichung (7) ein, so erkennt man, daß sich die Lösung von (7) in 2 Teile spalten läßt, in einen Teil $\bar{\tau}$ der zeitunabhängig ist und einen Teil $\bar{\bar{\tau}}$ der sich mit der Zeit periodisch ändert (Periode $^1/_2\,\omega$). Setzt man $\tau = \bar{\tau} + \bar{\bar{\tau}}$ in den Ausdruck (3) für die Radiometerkraft ein, so erkennt man, daß sich auch die Kraft in 2 Teile spalten läßt, von denen der eine zeitunabhängig ist, der andere sich periodisch mit der Zeit ändert. Für die mittlere Geschwindigkeit des Teilchens ist nur $\bar{K}$ maßgebend, so daß also von $\sigma\mathfrak{E}^2$ nur der zeitunabhängige Bestandteil zu nehmen ist.

1) Die in (8) enthaltenen Potentialfunktionen Π_1^i und Π_2^i sind durch die Reihen gegeben:

$$\left.\begin{aligned} r\Pi_1^i &= \frac{\cos\varphi}{K_a^2}\sum_{n=1}^{\infty} B_n^1\,\psi_n(K_i r)\,P_n^1(\cos\vartheta), \\ r\Pi_2^i &= -\frac{\sin\varphi}{K_a^2}\sum_{n=1}^{\infty} B_n^2\,\psi_n(K_i r)\,P_n^1(\cos\vartheta). \end{aligned}\right| \quad (9)$$

Dabei ist ψ_n eine Lösung der Gleichung:

$$\frac{d^2\psi_n(x)}{d^2x^2} + \left(1 - \frac{n(n+1)}{x^2}\right)\psi_n(x) = 0, \quad (10)$$

die gegeben ist durch:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} J_{n+1/2}(x) = \frac{x^{n+1}}{1\cdot 3\ldots(2n+1)}\left[1 - \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{1!\,\frac{2n+3}{2}} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^4}{2!\,\frac{2n+3}{2}\cdot\frac{2n+5}{2}} - \ldots\right]. \quad (11)$$

$J_{n+1/2}$ ist die im Punkte $x=0$ reguläre Besselsche Funktion J_ν mit dem Index $\nu = n + \frac{1}{2}$. Eine zweite Lösung der Gleichung (10) ist gegeben durch:

$$\zeta_n(x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} H^2_{n+\frac{1}{2}}(x) = e^{-i\frac{\pi}{2}(n+1)}\,e^{-ix}\left[1 - \frac{i}{2x}\frac{n(n+1)}{1!} - \frac{1}{(2x)^2}\frac{(n-1)\,n(n+1)(n+2)}{2!} + \ldots\right], \quad (12)$$

wo $H^2_{n+1/2}(x)$ die Hankelsche Funktion zweiter Art mit dem Index $n+\frac{1}{2}$ ist, die mit der Besselschen Funktion zusammenhängt durch:

$$H_\nu^2(x) = -\frac{i}{\sin\nu\pi}\left(e^{i\nu\pi}J_\nu(x) - J_{-\nu}(x)\right).$$

$P_n^1(\cos\vartheta)$ ist die erste zugeordnete Kugelfunktion der gewöhnlichen Kugelfunktion $P_n(\cos\vartheta)$:

$$P_n^1(\cos\vartheta) = -\frac{d}{d\vartheta}P_n(\cos\vartheta) = \sin\vartheta\frac{d}{d\cos\vartheta}P_n(\cos\vartheta).$$

B_n^1 und B_n^2 sind gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} B_n^1 &= i^{n-1}\frac{2n+1}{n(n+1)}\,\frac{k_1^a\zeta_n(K_a a)K_a\psi_n'(K_a a) - K_a\zeta_n'(K_a a)k_1^a\psi_n(K_a a)}{k_1^a\zeta_n(K_a a)K_i\psi_n'(K_i a) - K_a\zeta_n'(K_a a)k_1^i\psi_n(K_i a)}, \\ B_n^2 &= i^{n-1}\frac{2n+1}{n(n+1)}\,\frac{k_2^a\zeta_n(K_a a)K_a\psi_n'(K_a a) - K_a\zeta_n'(K_a a)k_2^a\psi_n(K_a a)}{k_2^a\zeta_n(K_a a)K_i\psi_n'(K_i a) - K_a\zeta_n'(K_a a)k_2^i\psi_n(K_i a)}. \end{aligned}\right| \quad (13)$$

Es ergibt sich für R, F, T:

$$\left.\begin{aligned} R &= \frac{\cos\varphi}{K_a^2}\sum_{n=1}^{\infty} n(n+1)\,B_n^1\frac{\psi_n(K_i r)}{r^2}P_n^1(\cos\vartheta), \\ F &= -\frac{\sin\varphi}{K_a^2}\sum_{n=1}^{\infty}\left[K_i B_n^1\frac{\psi_n'(K_i r)}{r}\frac{P_n^1(\cos\vartheta)}{\sin\vartheta} + k_2^i B_n^2\frac{\psi_n(K_i r)}{r}\frac{d}{d\vartheta}P_n^1(\cos\vartheta)\right], \\ T &= \frac{\cos\varphi}{K_a^2}\sum_{n=1}^{\infty}\left[K_i B_n^1\frac{\psi_n'(K_i r)}{r}\frac{d}{d\vartheta}P_n^1(\cos\vartheta) + k_2^i B_n^2\frac{\psi_n(K_i r)}{r}\frac{P_n^1(\cos\vartheta)}{\sin\vartheta}\right]. \end{aligned}\right| \quad (14)$$

Die Gleichung (7) erhält also die Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} &\dot{\tau}+\frac{\sigma}{4}\left[|A+iA'|^2+|B+iB'|^2+|C+iC'|^2\right]\\ &+\frac{\sigma}{4}\left[|A+iA'|^2-|B+iB'|^2\right.\\ &\left.+|C+iC'|^2\right]\cos 2\varphi=0 \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

mit der Randbedingung:

$$h\tau+w\frac{\partial\tau}{\partial r}=0\,^{1}). \quad (16)$$

Bei Berücksichtigung nur jener Glieder von τ, die im Ausdrucke für die Kraft nicht verschwindende Beiträge liefern, ergibt sich nach Zwischenrechnungen:

$$\left.\begin{aligned} K=\frac{\pi}{8}\frac{\delta R}{M}\frac{1}{K_a^2\bar{K}_a^2}\cdot\frac{\sigma}{w+ha}\gamma\sum_{n=1}^{\infty}\Bigg|&\frac{2n^2(n+1)^3(n+2)^2}{(2n+1)(2n+3)}\cdot\{\bar{B}_n^1B_{n+1}^1f_n^1(\bar{K}_i\bar{K}_i)+B_n^1\bar{B}_{n+1}^1f_n^1(K_iK_i)\}\\ &+\frac{2n^2(n+1)(n+2)^2}{(2n+1)(2n+3)}\{\bar{B}_n^1B_{n+1}^1\bar{K}_iK_if_n^2(\bar{K}_iK_i)+B_n^1\bar{B}_{n+1}^1K_i\bar{K}_if_n^2(K_i\bar{K}_i)\\ &+k_2^i\bar{k}_2^iB_n^2\bar{B}_{n+1}^2f_n^3(\bar{K}_iK_i)+\bar{k}_2^ik_2^i\bar{B}_n^2B_{n+1}^2f_n^3(K_i\bar{K}_i)\}\\ &+\frac{2n(n+1)}{2n+1}\{\bar{k}_2^iK_iB_n^1\bar{B}_n^2f_n^4(K_i\bar{K}_i)+k_2^i\bar{K}_i\bar{B}_n^1B_n^2f_n^4(\bar{K}_iK_i)\}\Bigg|^2). \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Bevor wir an den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen gehen, soll kurz eine Arbeit von Mattauch (**17**) besprochen werden, die 2 Jahre nach Entstehen der Radiometertheorie der Photophorese erschien und daher in den Arbeiten Rubinowicz und Laski-Zerner nicht diskutiert ist. In dieser Arbeit gelang es, im Ehrenhaftschen Kondensator die photophoretische Geschwindigkeit ein- und desselben Pk. von Atmosphärendruck bis zu etwa 15 mm Hg zu messen, allerdings nur bei 3 bis 4; bei manchen Pk. nur bei 2 Drucken.

Zur Untersuchung gelangten Selen und Tellur und zwar nur lichtnegative Pk. Es zeigte sich, daß die Photophorese der meisten Pk. im Intervall von Atmosphärendruck bis etwa 300 mm nur wenig druckabhängig ist und daß sie in diesem Intervall ein Maximum besitzt. Bei niedrigerem

1) Dabei sind A, A', B, B', C, C' reelle Funktionen von r und ϑ die mit den Ausdrücken für die elektrischen Komponenten zusammenhängen:

$$\left.\begin{aligned} R&=(A+iA')\cos\varphi\\ F&=(B+iB')\sin\varphi\\ T&=(C+iC')\cos\varphi \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Die Lösung des Wärmeleitungsproblems lautet:

$$\tau(r',\varphi',\vartheta')=\frac{1}{4\pi}\int G(r',\varphi',\vartheta',r,\varphi,\vartheta)\frac{1}{w}\frac{\sigma}{4}\{[|A+iA'|^2+|B+iB'|^2+|C+iC'|^2]+[|A+iA'|^2-|B+iB'|^2+|C+iC'|^2\cos 2\varphi\}\,r^2\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\,dr. \quad (18)$$

wo G gegeben ist durch:

$$G(r',\varphi',\vartheta',r,\varphi,\vartheta)=\sum_{\nu=0}^{\infty}\left|\frac{1}{r'^{\nu+1}}-\frac{w(\nu+1)-ha}{w\nu+ha}\frac{r'^{\nu}}{a^{2\nu+1}}\right|r^{\nu}P_{\nu}(\cos\gamma),$$

$$P_{\nu}(\cos\gamma)=\sum_{\mu=0}^{n}\varepsilon_{\mu}\frac{2(\nu-\mu)!}{(\nu+\mu)!}P_{\nu}^{\mu}(\cos\vartheta)P_{\nu}^{\mu}(\cos\vartheta')\cos\mu(\varphi-\varphi'),$$

wobei

$$\varepsilon_0=\tfrac{1}{2}\text{ und für }\mu+0\ \varepsilon_{\mu}=1\text{ ist.}$$

2) Dabei ist:

$$J_n^1(\alpha\beta)=\int_{r=0}^{a}\frac{\psi_n(\alpha r)\,\psi_{n+1}(\beta r)}{r}dr,$$

$$J_n^2(\alpha\beta)=\int_{r=0}^{a}r\psi_n'(\alpha r)\,\psi_{n+1}'(\beta r)\,dr,$$

$$J_n^3(\alpha\beta)=\int_{r=0}^{a}r\psi_n(\alpha r)\,\psi_{n+1}(\beta r)\,dr,$$

$$J_n^4(\alpha\beta)=\int_{r=0}^{a}r\psi_n'(\alpha r)\,\psi_n(\beta r)\,dr$$

Druck nimmt aber die Kraft stark ab. Von Druckunabhängigkeit der Photophorese kann also auf Grund dieser Arbeit nicht gesprochen werden.

Nach Formel (19) kann gesagt werden, daß sie sowohl einen positiven, wie auch einen negativen Wert liefern kann, da das Vorzeichen von K durch das Vorzeichen der Summe in (19) gegeben ist. Es sei nochmals daran erinnert, daß die Rubinowiczsche Ableitung für den Fall $l \gg a$ gilt, also bei einem Kugelradius von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm und N_2 exakt erst bei einem Gasdruck von 70 mm abwärts. Ein Vergleich mit der Theorie läßt sich also nur für Messungen in diesem Druckgebiet machen. Trotzdem wird aber ein erster Vergleich auch schon in einem Gebiete wertvoll sein, wo der Kugelradius noch von derselben Größenordnung, aber schon viel kleiner als die mittlere freie Weglänge des Gases ist. Die Abhängigkeit von Druck, Temperatur und chemischer Natur des umgebenden Gases wird in Formel (19) bedingt durch $\frac{\delta R \gamma}{M(w + ha)}$.

Hier gibt es 2 Grenzfälle:

1. $w \gg ha$; da $\frac{R\delta}{M} = \frac{p}{T}$ ist, so ist K proportional dem Druck des Gases, umgekehrt proportional der Temperatur und bis auf den Akkommodationskoeffizienten unabhängig von der chemischen Natur des Gases.

2. $w \ll ha$; mit Rücksicht auf den Wert von h, der in Gleichung (6) gegeben ist, ist die Radiometerkraft in diesem Falle nur von der Temperatur, dem Molekulargewicht (proportional $\sqrt{M}$) und dem Akkommodationskoeffizienten abhängig, hingegen vom Drucke unabhängig.

Bei Einsetzen der Werte (für $a = 1 \cdot 10^{-5}$ cm) zeigt sich, daß für die untersuchten Metalle $w \gg ha$ ist. Hier müßte sich also Druckabhängigkeit ergeben, entgegen den ersten Messungen von Ehrenhaft und Parankiewicz. Deshalb nimmt Rubinowicz an, daß es sich bei Silber vor allem um den Lichtdruck handle. Um aber auch bei den anderen Substanzen (Selen, Schwefel) Druckunabhängigkeit ($w \ll ha$) herauszubekommen, muß Rubinowicz die Wärmeleitfähigkeit als abweichend von den am molaren Material gemessenen Werten der Leitfähigkeit und die Radiengröße als stark abweichend von dem nach dem Widerstandsgesetz errechneten Werte annehmen. Hier muß also gesagt werden, daß die zur Zeit des Entstehens der Radiometertheorien vorliegenden Experimente zu einem Vergleich mit der Theorie noch nicht ausreichend und nur gezwungenermaßen mit ihr in Übereinstimmung zu bringen waren. Tatsächlich ergaben, wie bereits erwähnt, die späteren Messungen (von Mattauch) Druckabhängigkeit bei Körpern, für die $w \gg ha$ ist (Selen, Tellur). Experimente, wo $w \ll ha$, liegen nicht vor.

Für einen genauen Vergleich der gemessenen und berechneten Kraft K wäre außer der genauen Kenntnis der Größe des Teilchens und der photophoretischen Kraft auch die Kenntnis der optischen Konstanten des Materiales für die verschiedenen Wellenlängen und sehr langwierige Zahlenrechnungen nötig. Zum Zwecke einer ersten Orientierung aber berechnet Rubinowicz den Ausdruck für die Radiometerkraft für im Verhältnis zur Teilchengröße große und kleine Wellenlängen der einfallenden Strahlung $\left(\varrho = \frac{2\pi a}{\lambda} \gtrless 1\right)$. Setzt man im Außenraum $\varepsilon = \mu = 1$ und $\sigma = 0$, im Inneren der Kugel $\mu = 1$ und ersetzt σ durch $\frac{4\pi c}{\lambda} \nu^2 k$, so ergibt sich für große Wellen in erster Näherung

$$K = \frac{p}{T} \frac{8\pi^3}{\lambda^2} c a^5 \frac{(k\nu^2)^2}{M} \frac{1}{w + ha} \gamma \left(0{,}2 - \frac{1}{L}\right), \quad (20)$$

wobei ν der gewöhnliche Brechungsexponent, k der Absorptionsindex,

$$L = [3 + 2\nu^2(1 - k^2)]^2 + 16\nu^4 k^2$$
$$M = [2 + \nu^2(1 - k^2)]^2 + 4\nu^4 k^2 \text{ ist.}$$

Der obige Wert für K gilt für die Amplitude der elektrischen Feldstärke $= 1$, für die Amplitude A ist K noch mit A^2 zu multiplizieren.

Es zeigt sich also, daß für kleine ϱ Werte ($\varrho \ll 1$) eine Kraft in die Richtung der Bestrahlung resultiert. Für den Fall von schwach absorbierenden Substanzen und $\varrho \gg 1$ ergibt schon eine Plausibilitätsbetrachtung die Möglichkeit einer negativen Radiometerkraft. Denn für $\varrho \gg 1$ ist der Strahlengang innerhalb des Pk. in erster Näherung nach der geometrischen Optik zu bestimmen und es zeigt sich, daß, da der Brennpunkt der Kugel im Abstande $\frac{a}{\nu - 1}$ vom Mittelpunkt gelegen ist, je nachdem $1 < \nu < 2$ oder $\nu > 2$ ist, der Brennpunkt außerhalb der Kugel oder innerhalb derselben in der der Strahlung abgewandten Seite liegt. Da also die Konzentration der Strahlungsenergie in der Nähe des an der Rückseite gelegenen Punktes größer ist als in der Nähe des an der Vorderseite gelegenen, so kann daraus geschlossen werden, daß der Temperaturüberschuß in der Nähe des ersteren größer ist als in der des letzteren. Da die Radiometerkraft gegeben ist durch

$$K = \frac{1}{4} \gamma \frac{\delta R}{M} \int \tau \cos \vartheta' \, df,$$

(wobei ϑ' von der Vorderseite der Kugel aus gezählt wird), so ist daher in diesem Falle ein negativer Wert von K zu erwarten.

Die Rechnung liefert in erster Näherung:

$$K = \frac{p}{T}\frac{4\pi^2}{\lambda} c v^2 k \frac{1}{w + ha} \cdot a^4 \gamma S. \qquad (21)$$

Dabei hat das Integral S negatives Vorzeichen. Es ergibt also auch die exakte Rechnung die Möglichkeit einer negativen Photophorese.

Das Spektrum der Bogenlampe bei den Ehrenhaftschen Versuchen erstreckt sich von etwa 4 bis $12 \cdot 10^{-5}$ cm (Absorption durch Glas und Wasserkühlung), die Teilchengröße liegt zwischen 1 und $4 \cdot 10^{-5}$ cm. Es ist also die Photophorese als Resultierende von positiven und negativen Kräften aufzufassen. Jedenfalls ergibt eine Schätzung der Kraft nach der Formel (21) allein (Rubinowicz) keine Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Kraft.

Hier sei eine Schätzung der mittleren Temperatur des bestrahlten Teilchens durch Halpern erwähnt (**20**). Nach den Formeln von Mie berechnet sich die von einem Selenteilchen der Größe $1 \cdot 10^{-5}$ cm bei einer Wellenlänge von $6 \cdot 10^{-5}$ cm und einer Energiedichte der Strahlung von 0,28 erg/ccm (nach Ehrenhafts Messungen) absorbierte Energie zu: $Q = 4{,}5$ erg.

Denkt man sich diese Wärmemenge einer Quelle im Mittelpunkte der Kugel entströmen, so berechnet sich die Oberflächentemperatur des Teilchens, wenn wir für die Übergangsleitfähigkeit nach (6) $h = \gamma \cdot 10^8$ setzen, nach $Q = 4\pi r^2 h \tau$ zu $\frac{36}{\gamma}$ Grad ($\gamma < 1$). Geht man zu niedrigeren Gasdrucken über, so wächst τ, da h nach (6) proportional dem Druck ist, bei einem Druck von $^1/_{60}$ Atmosphäre bis zu Werten von der Größenordnung $\frac{2000}{\gamma}$ Grad. Bei solchen Temperaturen müßte das Teilchen augenblicklich verdampfen. Die Annahme (Halpern), daß das Teilchen von einer gegen die Oberfläche zu stark verdichteten Gasschicht umgeben ist, könnte vielleicht die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment erklären: Denn da die Übergangsleitfähigkeit der Dichte des Gases proportional ist, so wird der Temperatursprung im gleichen Maße vermindert, wie die Gasdichte in der Umgebung der Kugel steigt. Jedenfalls ist aber diese Frage der Temperatur des Teilchens noch ganz ungeklärt.

In der Radiometertheorie von Laski und Zerner, die für $l \ll a$ gelten soll, ist der elektromagnetische Teil (Berechnung der Wärmequellen) prinzipiell derselbe wie bei Rubinowicz. Die Berechnung der Temperaturverteilung unterscheidet sich, wie bereits erwähnt, in der Annahme der Randbedingungen. Die Radiometerkraft wird aus der Vorstellung gewonnen, daß mit jedem Wärmestrom ein gleichgerichteter Impulsstrom verbunden ist. Die Radiometerkraft ist negativ gleich dem Impulsfluß an der Oberfläche der Kugel. Laski-Zerner erhalten für Kugeln, deren Radius groß ist gegen die mittlere freie Weglänge des Gases, Druckunabhängigkeit der Radiometerkraft.

In seiner Radiometertheorie der Photophorese weist Hettner die Ableitung bei Laski-Zerner als unrichtig nach (**21**): bei diesen wird der Impulsstrom für ein Element der Kugeloberfläche berechnet und über die Kugel integriert. Sie bringen den Impulsstrom mit dem im Gase fließenden Wärmestrom in Beziehung und setzen: Impulsstrom

$$\Gamma_i = \sum_{c'=0}^{\infty} m c' \delta n'_{c'}.$$

(m Masse eines Moleküls, c seine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Wärmestromes, $\delta n'_{c'}$ Überschuß der Moleküle mit einer Geschwindigkeitskomponente zwischen c' und $c' + dc'$, die die Flächeneinheit pro sec in Richtung des Wärmestromes passieren über diejenigen der entgegengesetzten Richtung.) Hier hätte, wie Hettner auseinandersetzt, nicht die Differenz, sondern die Summe der das Flächenelement in entgegengesetzter Richtung passierenden Moleküle gesetzt werden müssen. Denn wenn ein Molekül die Flächeneinheit in der Richtung der positiven x-Achse passiert, fließt positiver Impuls in derselben Richtung, wenn es aber in Richtung der negativen x-Achse fließt, fließt negativer Impuls in Richtung der negativen x-Achse, was dasselbe ist. Hettner berechnet nun die Radiometerwirkung auf eine Kugel bei hohem Druck, indem er sie durch die thermische Gleitung entstanden denkt (**18**). Darunter versteht man „eine Strömung des Gases, die an jeder ungleich temperierten Oberfläche eines festen Körpers entsteht und im Sinne wachsender Temperatur an der Oberfläche entlang führt", ein Effekt, der von Czerny und Hettner experimentell nachgewiesen worden ist (**19**). Die Strömung breitet sich von der Oberfläche des ungleich temperierten Körpers in seine Umgebung aus und die durch die Strömung bewirkten Druckunterschiede bedingen die Radiometerkräfte.

Wenn die Bestrahlung der Kugel in der Richtung der z-Achse erfolgt, dann wird die z-Achse Symmetrieachse der Temperaturverteilung und der Strömung sein und alle Stromlinien liegen in Ebenen, welche die z-Achse enthalten. An der Kugeloberfläche gilt: Radial-

geschwindigkeit

$$\dot{r} = 0 \quad (\text{für } r = a). \tag{22}$$

Für die Tangentialgeschwindigkeit gilt das Gesetz der thermischen Gleitung, das hier die Form annimmt:

$$r\dot{\vartheta} + g\frac{\partial}{\partial r}(r\dot{\vartheta}) = c\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \text{ für } r = a, \text{ wo } c = \frac{3}{4}\frac{\eta}{\varrho T a} \tag{23}$$

η Reibungskoeffizient, ϱ Dichte des Gases, g ist der Gleitungskoeffizient des Gases, eine Länge von der Größenordnung der freien Weglänge. Daher ist $g \ll a$ und da $\frac{\partial}{\partial r}(r\dot{\vartheta})$ höchstens von der Größenordnung $\dot{\vartheta}$ ist, kann man das Glied mit g vernachlässigen und erhält

$$r\dot{\vartheta} = c\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \text{ für } r = a. \tag{24}$$

Nimmt man die Berandung des Gefäßes als konzentrische Kugel vom Radius b an, so gilt:

$$\dot{r} = 0 \text{ für } r = b \tag{24a}$$

$$r\dot{\vartheta} = 0 \text{ für } r = b. \tag{24b}$$

In den Bewegungsgleichungen muß die Reibung berücksichtigt werden, dagegen fallen äußere Kräfte fort und die Beschleunigungskomponenten sind, wie ein Überschlag zeigt, zu vernachlässigen:

$$\left.\begin{aligned} \eta\,\Delta u &= \frac{\partial p}{\partial x} \\ \eta\,\Delta v &= \frac{\partial p}{\partial y} \\ \eta\,\Delta w &= \frac{\partial p}{\partial z} \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

(u, v, w = Geschw. Komp., p = Druck).

Wird das Gas bei den kleinen Druckunterschieden als inkompressibel angenommen, so gilt

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \tag{26}$$

aus (25) gewinnt man durch Elimination von p:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right) &= 0. \\ \Delta\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right) &= 0 \\ \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Es ist also eine Lösung der Gleichungen (27) und (26) zu finden, die sich den Grenzbedingungen (22), (24), (24a), (24b) anpassen läßt. Den Gleichungen (26) und (27) genügt der Ansatz

$$u = -\frac{\partial q}{\partial x},\ v = -\frac{\partial q}{\partial y},\ w = -\frac{\partial q}{\partial z} + \frac{2a}{r}, \tag{28a}$$

wobei

$$q = -a\frac{\partial r}{\partial z} - a'\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\right) - 2\beta z,$$

also:

$$\Delta q = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{2a}{r}\right).$$

Es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} u &= -\frac{xz}{r^3}\left(a - \frac{3a'}{r^2}\right) \\ v &= -\frac{yz}{r^3}\left(a - \frac{3a'}{r^2}\right) \\ w &= -\frac{z^2}{r^3}\left(a - \frac{3a'}{r^2}\right) - \frac{1}{r}\left(a + \frac{a'}{r^2}\right) + 2\beta, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

woraus hervorgeht, daß die Stromlinien in Ebenen verlaufen, die die z-Achse enthalten. Es werde daher nur noch die x—z-Ebene betrachtet und versucht, die Grenzbedingungen zu erfüllen. Die Grenzbedingungen (22) und (24a) werden erfüllt, wenn man setzt

$$\frac{a}{a} - \frac{a'}{a^3} - \beta = 0 \text{ und } \frac{a}{b} - \frac{a'}{b^3} - \beta = 0. \tag{29}$$

Die Grenzbedingung

$$r\dot{\vartheta} = c\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \text{ für } r = a$$

verlangt

$$(r\dot{\vartheta})_{r=a} = \left(\frac{a}{a} + \frac{a'}{a^3} - 2\beta\right)\sin\vartheta = c\frac{\partial T}{\partial \vartheta},$$

was sich nur erfüllen läßt für die Temperaturverteilung

$$T = \text{const} - \tfrac{1}{2}\cdot\delta T\cdot\cos\vartheta, \tag{29a}$$

wobei

$$\frac{a}{a} + \frac{a'}{a^3} - 2\beta = \frac{c}{2}\cdot\delta T. \tag{30}$$

Durch die Gleichungen (29) und (30) sind die Konstanten a, a' und β festgelegt.

Von der Grenzbedingung $r\dot{\vartheta} = 0$ für $r = b$ läßt sich zeigen, daß sie erfüllt ist, wenn $b \gg a$ ist. Die Berechnung des Druckes aus (25) und (28a) liefert:

$$p = p_0 - \eta\,\Delta q = p_0 - \frac{2az}{r^3},$$

wenn p_0 der Druck im Unendlichen ist. Da die Kraft die Richtung der z-Achse haben muß, braucht man von den Komponenten $p_{\mu\nu}$ des Drucktensors nur diejenigen, deren einer Index z

ist, also:

$$\left.\begin{aligned} p_{xz} &= -\eta\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right)\\ p_{yz} &= -\eta\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right)\\ p_{zz} &= p-2\eta\frac{\partial w}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \qquad (31)$$

Daraus die z-Komponente des Druckes auf ein Flächenelement mit der Normalen ν

$$p_{\nu z} = p_{xz}\cos(x\nu)+p_{yz}\cos(y\nu)+p_{zz}\cos(z\nu)$$

und die Kraft auf die Kugel wird

$$K=\int p_{\nu z}\,d\sigma = a^2\int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\omega=0}^{2\pi}(p_{\nu z})_{r=a}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega.$$

Es ergibt sich:

$$K = 8\pi\eta a$$

oder

$$K = 2\pi\eta a\cdot c\cdot\delta T = \frac{3\pi}{2}\frac{\varrho\eta^2}{\varrho T}\delta T = \frac{3\pi}{2}\frac{R\eta^2}{Mp}\delta T\,^{1}). \qquad (32)$$

Die berechnete Kraft gilt nur für die durch (29a) bestimmte Temperaturverteilung auf der Kugel. Solange aber die Differenz der Temperaturen an den Polen $x=0$, $y=0$, $z=\pm a$ konstant gehalten wird, wird (32) die richtige Größenordnung für die Kraft ergeben. Je nachdem δT positiv oder negativ ist, haben wir positive oder negative Photophorese.

Berechnen wir nach Formel (3) für dieselbe Temperaturverteilung die Kraft für $l \gg a$, so erhalten wir:

$$K = \frac{\pi}{6}\gamma\frac{R\varrho}{M}a^2\cdot\delta T\cdot = \frac{\pi}{6}\gamma\frac{p}{T}a^2\cdot\delta T. \qquad (33)$$

Da die beiden Formeln (32) und (33) für die Extremfälle $l \gtrless a$ gelten, so ist keine derselben für einen direkten Vergleich mit dem Experiment geeignet. Denn die Messungen sind an Teilchen durchgeführt, deren Radius ungefähr gleich der mittleren freien Weglänge des Gases ist.

Schreibt man die Formeln (32) und (33) in der Gestalt:

$$K = \frac{A}{p}, \qquad (34)$$

$$K = B\cdot p, \qquad (35)$$

so kann man nach Hettner zusammenfassend schreiben:

$$K = \frac{\sqrt{AB}}{\frac{p}{p_0}+\frac{p_0}{p}},\ \text{wobei}\ p_0 = \sqrt{\frac{A}{B}}. \qquad (36)$$

[1]) Zu demselben Resultat gelangt Th. Sexl (18a).

und man kann diese Formel als Interpolationsformel für mittlere Drucke betrachten. Tatsächlich gibt (36) die von Westphal gefundene Symmetrie der Radiometerfunktion in logarithmischer Darstellung wieder. Für die Konstanten A und B ergibt sich aus (32) und (33)

$$A = \frac{3\pi}{2}\frac{R\eta^2}{M}\cdot\delta T, \qquad (37)$$

$$B = \frac{\pi}{6}\gamma a^2\frac{\delta T}{T}. \qquad (38)$$

Obwohl die mittlere Temperatur der Kugel vom Gasdruck abhängig ist, so kann (nach Hettner) doch die Temperaturdifferenz an den Polen als konstant angenommen werden, da die Wärmeleitfähigkeit der Kugel stets viel größer ist als die des Gases. Daher ergibt sich für jenen Druck, bei dem die Kraft das Maximum erreicht,

$$p_0 = \sqrt{\frac{A}{B}} = \frac{3\eta}{a}\sqrt{\frac{RT}{\gamma M}}.$$

Setzt man für η den aus der Gastheorie bekannten Wert

$$\eta = 0{,}49\sqrt{\frac{8}{\pi}}\lambda\cdot p\sqrt{\frac{M}{RT}} = 0{,}78\,\lambda p\sqrt{\frac{M}{RT}},$$

so ist

$$p_0 = 2{,}34\frac{\lambda\cdot p}{\sqrt{\gamma}a}, \qquad (39)$$

wobei λ und p zwei zusammenhängende Werte von λ und p sind. Das Maximum der Kraft ist also bei jenem Gasdruck, bei dem Kugelradius und mittlere freie Weglänge von derselben Größenordnung sind, also bei Kugeln der Größe $1\cdot10^{-5}$ cm und Stickstoff bei Atmosphärendruck. Dadurch erklärt sich auch die geringe Druckabhängigkeit der Photophorese in diesem Bereiche. Hettner nimmt einen Vergleich von Formel (39) mit den Messungen von Mattauch (**17**) vor. Die Messungen an Tellurpk. ergeben ein Maximum der Kraft bei einem Druck von 300 bis 400 mm Hg. Bei Einsetzen eines Wertes von $a = 3{,}5\cdot10^{-5}$ cm, $\lambda = 0{,}60\cdot10^{-5}$ und $\gamma = 0{,}8$ erhält Hettner aus (39) $p_0 = 340$ mm.

Für den Absolutwert der Kraft ergibt sich

$$K = -\frac{A}{p+\frac{p_0^2}{p}} = 2{,}86\frac{p}{T}\cdot\delta T\cdot\frac{\lambda^2}{1+\frac{5{,}5\,\lambda^2}{\gamma\cdot a^2}}. \qquad (40)$$

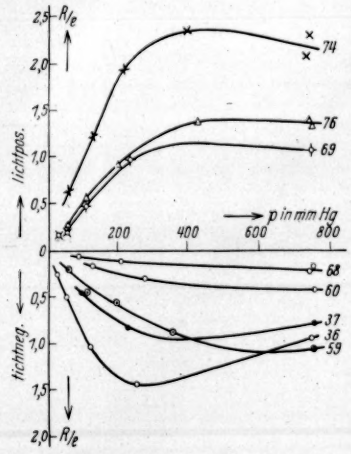
Rechnet man unter der Annahme $K = 10^{-11}$ bis 10^{-10} Dyn. für einen Pk. der Größe 10^{-5} cm und N_2, so erhält man Werte von δT der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-3} Grad.

Die Abhängigkeit der Kraft von der che-

mischen Natur des Gases ist durch den Faktor

$$f = \frac{\lambda^2}{1 + \frac{5{,}5\,\lambda^2}{\gamma \cdot a^2}} \qquad (41)$$

gegeben. Solange also $l \gg a$ ist, ist die Kraft bis auf den Akkommodationskoeffizienten von der Art des Gases unabhängig. Auch wenn l und a von derselben Größenordnung sind, ist der Einfluß des Gases gering. Bei hohen Drucken ist aber ein wesentlicher Einfluß der Natur des Gases zu erwarten. Diese Überlegungen gelten aber nur, wenn δT in verschiedenen Gasen gleich groß bleibt (siehe dagegen das entgegengesetzte Resultat von Rubinowicz im Falle $l \gg a$ Seite 192). Der geringe Einfluß der Natur des Gases im Intervalle $l \sim a$ scheint mit den Messungen von Parankiewicz im Einklang zu sein.



(Aus J. Mattauch, Ann. d. Phys. **85**, 967, 1928.)
Fig. 1.

Ein Vergleich mit der Hettnerschen Interpolationsformel läßt sich durchführen mittels der Messungen von Mattauch an Selenpk. bei verschiedenen Gasdrucken (von Atmosphärendruck bis etwa 40 mm) (**22**). Die $K - p$-Diagramme zeigen (Fig. 1), daß alle Kurven, sowohl die der lichtpositiven wie die der lichtnegativen gegen den Nullpunkt konvergieren, so daß also der Lichtdruck auf derartige Selenpk. von kleinerer Größenordnung ist als die Radiometerkraft. Eine starke Druckabhängigkeit beginnt erst unterhalb 300 mm. Die Hettnersche Formel (36) kann in der Form geschrieben werden:

$$\frac{K}{K_0} = \frac{2}{\frac{p}{p_0} + \frac{p_0}{p}}. \qquad (42)$$

Aus den graphisch bestimmten p_0 und K_0 werden nun bei Mattauch die Werte K/K_0 und $\lg \frac{p}{p_0}$ der Westphalschen Radiometerfunktion aufgetragen (Fig. 2). Auf diese Weise wurden alle Pk. in ein Diagramm gebracht. Die ausgezogene Kurve entspricht der Hettnerschen Interpolationsformel (42). Messungen bei hohen Drucken oder bei größeren Pk. entsprechen dem rechten Teil der Kurve. Die gestrichelten bzw. strichpunktierten Kurven sind die von Westphal experimentell an Flügel- bzw. Quarzfadenradiometern gefundenen Radiometerkurven. Es zeigt sich also an submikroskopischen Pk. dieselbe Gesetzmäßigkeit, die von Westphal an großen Radiometern gefunden wurde.

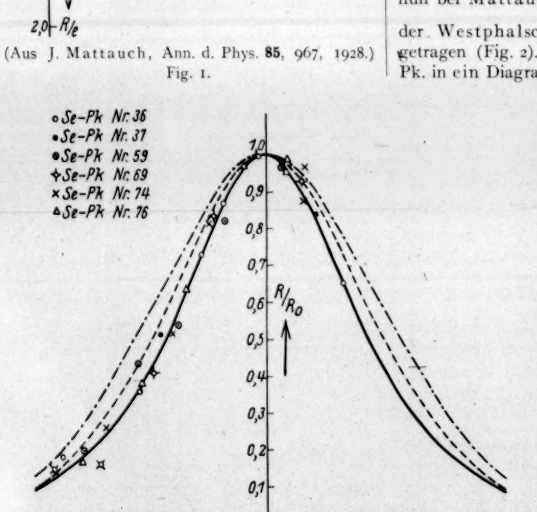


Fig. 2.

Bei zwei Pk. wurde von Mattauch auch Photophorese ein und desselben Teilchens in verschiedenen Gasen (N_2—H_2—N_2—CO_2—N_2) gemessen. Scheinbar hatten aber die Pk. beim Gaswechsel noch Gas an ihrer Oberfläche zurück, so daß die wiederholten Messungen in Stickstoff stark

verschiedene Resultate lieferten und daher auf die Frage nach der Abhängigkeit der photophoretischen Kraft von der Natur des Gases keine Antwort geben. Auch eine Überprüfung der Formel (39) wurde von Mattauch wegen der Unsicherheit der Radienbestimmung nicht vorgenommen.

Photophorese an Pk. in wässeriger Lösung finden S. Ray (**23**) und W. W. Barkas (24), ersterer an Schwefelsuspensionen und Emulsionen von Öl in Wasser sowie Wasser in Öl, letzterer positive an Ölteilchen in einer Mischung von Alkohol und Wasser, negative an Lösungen von *Ag*, *Au*, *Cu* und Gummigut. Eine Vortäuschung dieser Effekte durch Strömungen in der Flüssigkeit hält er für ausgeschlossen. Ebenso Fachini (**24**a), der an biologisch wichtigen Suspensionen (Bakterien, Pilze usw.) Teilchenverdichtungen findet, die er auf Photophorese zurückführt. Doch scheint eine Wiederholung aller dieser Versuche nicht überflüssig zu sein.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß von einer experimentellen Bestätigung der Radiometertheorien der Photophorese noch nicht gesprochen werden kann. Zur Bestätigung der Rubinowiczschen Theorie müßten Versuche bei niedrigen Gasdrucken ($l \gg a$) und mit monochromatischem Licht an kugelförmigen Teilchen genau bekannter Größe durchgeführt werden, u. zw. an Teilchen, für die die optischen Konstanten genau bekannt sind. Versuche bei niedrigen Gasdrucken sind aber mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, da der Pk. entsprechend seiner großen Beweglichkeit sehr rasch fällt und nur schwer gehalten werden kann, ohne aus dem Gesichtsfeld zu verschwinden. Auch ist bei so kurzen Stoppzeiten die Meßgenauigkeit gering.

Die numerische Bestätigung der Hettnerschen Theorie ($l \ll a$) verlangt Messungen bei hohen Drucken und Berechnung der Temperaturdifferenz δT, was wieder eine genaue Kenntnis der optischen Konstanten des Teilchens erfordert.

Die Elektro- und Magnetophotophorese.

Die im vorhergehenden besprochene Photophorese, die Bewegung der Pk. in oder entgegen der Richtung des Lichtstrahles (longitudinale Photophorese) bedarf zu ihrem Zustandekommen lediglich eines intensiven Lichtstrahles. Im folgenden soll nun eine Reihe von in der letzten Zeit im Ehrenhaftschen Institute gefundener Erscheinungen besprochen werden, die der gleichzeitigen Wirkung eines sehr intensiven Lichtstrahles und eines elektrischen oder magnetischen Feldes bedürfen[1]).

[1]) Bei den jetzt zu besprechenden Phänomenen wird man an die von Ehrenhaft und Konstantinowsky (**25**) gefundene Erscheinung erinnert. Sie schreiben in (**25**): „Denn ein Probekörper, der durch Gravitations- oder elektrische Kräfte quer durch einen Lichtstrahl gezogen wird, wird beim Eintritt in den Lichtstrahl in seiner Bewegung gehemmt und beim Verlassen desselben beschleunigt." Die ponderomotorischen Wirkungen des Lichtes auf ungeladene Pk. im elektrischen Felde hat G. Placzek beschrieben (**26**a). Die Elektrophotophorese und Magnetophotophorese ist beschrieben bei (**26**a), (**27**), (**28**), (**30**), (**31**), (**32**), (**33**).

Elektrophotophorese (31).

Bringt man ungeladene Pk. bestimmter Substanzen zwischen die Platten des Kondensators, und beleuchtet sie mit einem sehr intensiven horizontalen Lichtstrahl, so werden die Pk., wenn sie keine longitudinale Photophorese haben, mehr oder weniger schnell zu Boden fallen, manche, sehr kleine Pk. werden fast schweben. Wird nun ein homogenes vertikales elektrisches Feld eingeschaltet, so zeigt sich, daß manche Pk. einen Bewegungsimpuls in der Feldrichtung erhalten, d. h. einige fallen schneller als ohne Feld, einige langsamer, einige werden sogar gegen die Schwerkraft mit einer Geschwindigkeit von 10^{-3} cm/sec bei Atmosphärendruck gehoben. An solchen Pk. werden die weiteren Untersuchungen durchgeführt. Wird bei konstanter Beleuchtung das elektrische Feld ausgeschaltet, so hört die vorhin beschriebene Beeinflussung der Bewegung des Pk. momentan auf. Wird bei konstant wirkendem elektrischen Feld das intensive Licht durch ein schwaches ersetzt, so hört die Bewegung ebenfalls momentan auf. Bei Pk., die auch

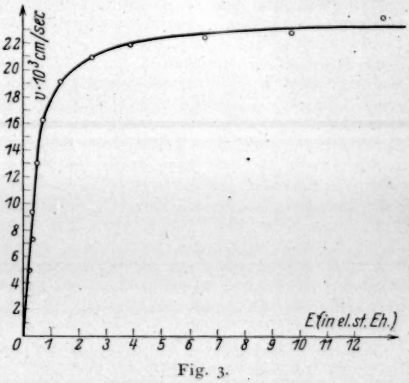


Fig. 3.

longitudinale Photophorese haben, geschieht die Beobachtung des Effektes, indem man den Pk. gleichzeitig von links und rechts beleuchtet, so daß sich die photophoretischen Kräfte von links und rechts aufheben.

Von der Einfallsrichtung des Lichtes ist die Bewegung scheinbar unabhängig. Die Bewegungsrichtung kehrt sich aber mit Kommutieren des Feldes meist um. Es kommt aber auch vor, daß ein Pk. trotz Kommutierens des Feldes in derselben Richtung weiterläuft. Manche Pk. kehren ihre Bewegungsrichtung auch bei eingeschaltetem Felde manchmal spontan um. Die Geschwindigkeit der Bewegung wächst bei konstanter Lichtstärke mit der Feldstärke, geht aber dann einem Sättigungswert zu (Fig. 3). Die Sättigungsgeschwindigkeit und Sättigungsfeldstärke ist von Pk. zu Pk. verschieden.

In einem Wechselfeld (50 Perioden) kann auch bei hohen Feldstärken keine Beeinflussung durch Einschalten des Feldes konstatiert werden. Überlagert man einem konstanten elektrischen Feld ein Wechselfeld hoher Spannung, so wird die Geschwindigkeit verkleinert. Der Einfluß des Wechselfeldes wächst mit dessen Stärke. Genaueres darüber fehlt noch[1]).

Die Elektrophotophorese zeigt sich auch im inhomogenen elektrischen Feld (wobei außerdem natürlich die durch die Inhomogenität des Feldes bewirkte Kraft wirkt). Sie scheint immer der Feldrichtung zu folgen, denn im homogenen Feld zeigt sich, daß die Bewegung auch bei schiefer Stellung der Kraftlinien relativ zum Lichtstrahl längs der Kraftlinien vor sich geht. (Im magnetischen Feld fehlt noch eine diesbezügliche Untersuchung.) Pk. aus Tellur, Jod, Antimon, Arsen benötigen zur Erreichung merklicher Geschwindigkeiten, bis zu $60 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, nur sehr geringe Feldstärken (0,02 est. E.). Sehr hoher Feldstärken bedarf Selen (bis zu 20 est. E.). Sehr reines *Hg* zeigt im Gegensatz zu etwas verunreinigtem (durch *Sn*, *Zn* usw.) keinen Effekt. An folgenden Substanzen wurde bisnun ein Effekt gefunden: *Se*, *Te*, *J*, *Sb*, *Bi*, *As*, *Fe*, *Ni*, verunreinigter *P*.

Keinen Effekt zeigen: Öl, *S*, reiner *P*, verdampfter Salmiak, reines *Hg*.

Genauere Untersuchungen wurden durchgeführt an Tellurpk. bezüglich der Kommutierbarkeit des Effektes. Es gibt bei dieser Substanz Pk., die ihre Bewegungsrichtung bei jeder Feldstärke immer mit Kommutieren des Feldes umkehren und solche, die bei jeder Feldstärke unregelmäßig kommutieren. Hingegen gibt es noch andere Pk. die bis zu einer gewissen Feldstärke (meist 4—6 est. E.) regelmäßig kommutieren, bei hohen Feldstärken aber unregelmäßig, oder auch bei eingeschaltetem Felde spontane Umkehrung der Bewegung zeigen.

Auch die Geschwindigkeit der gewöhnlichen (longitudinalen) Photophorese wird durch ein Wechselfeld durchwegs verkleinert. (Siehe zur Erklärung vielleicht Fußnote auf Seite 186).

Bevor über Versuche zur Ausdeutung all dieser Erscheinungen gesprochen wird, soll über analoge Phänomene im magnetischen Feld berichtet werden.

Magnetophotophorese (32).

Beobachtet man einen Schwarm von Eisen- oder Nickelteilchen, die sich zwischen den Platten des Ehrenhaftschen Mikromagneten (29) befinden, indem man sie mit einem horizontalen Lichtstrahl, der gerade genügt, die Teilchen sichtbar zu machen, beleuchtet, so zeigen die Pk. Brownsche Bewegung und freie Fallbewegung. (Dabei herrscht auch bei ausgeschaltetem Erregerstrom der Magnetpole zwischen den Platten noch ein remanentes homogenes vertikales Feld von etwa 700 Gauß.) Ersetzen wir nun den schwachen Lichtstrahl durch einen sehr intensiven, so bewegt sich ein Teil der Pk. in die Richtung der Kraftlinien, d. h. manche fallen rascher, manche langsamer, manche werden gegen die Erdschwere gehoben. Manche Pk. bleiben unbeeinflußt. Die Beeinflussung der ursprünglichen Bewegung hört sofort auf, wenn der Pk. aus dem Bereiche des intensiven Strahles kommt. Beleuchtung von links oder rechts hat die gleiche Wirkung. Wird die magnetische Feldstärke von der Remanenz bis auf etwa 7000 Gauß erhöht, so zeigen nur wenige Pk. eine Erhöhung der Geschwindigkeit, bei den meisten bleibt die Bewegungsgeschwindigkeit dieselbe. Bei Eisen und Nickel kehrt sich die Bewegungsrichtung mit Kommutieren des Feldes fast immer um. Ausnahmen kommen ganz analog wie im elektrischen Falle vor.

Untersuchungen des Effektes am diamagnetischen Antimon ergaben folgendes: Bei den meisten Pk. steigt die Geschwindigkeit mit Erhöhung der Feldstärke. Es scheint also bei *Fe* und *Ni* schon beim remanenten Feld der Effekt in voller Stärke vorhanden zu sein. Was die Umkehrung der Bewegungsrichtung mit dem Felde betrifft, so läßt sich bei Antimon nie vorhersagen, ob der Pk. bei Kommutieren des Feldes seine Bewegungsrichtung beibehält oder umkehrt. Auch spontane Umkehr der Bewegungsrichtung bei eingeschaltetem Felde kommt oft vor. Eine Statistik ergibt, daß die spontanen Umkehrungen um so seltener vorkommen, je höher die Feldstärke ist. Bezüglich der Umkehrungen der Bewegung

1) Von dem Verhalten im Wechselfelde kann man sich leicht Rechenschaft geben, wenn man annimmt, daß der Pk. einem zeitlich veränderlichen Feld von 50 Perioden genau so folgt wie einem konstanten Feld und daß die Elektrophotophorese trägheitslos einsetzt. Denn dann wird der Pk. scheinbar zu einem Strich „ausgezogen" und ein Überschlag zeigt, daß der Effekt zu klein ist, um wahrgenommen zu werden.

mit Kommutieren des Feldes ergab sich noch keine Gesetzmäßigkeit [1]).

Eine Ausdeutung der Elektro- und Magnetophotophorese von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus stößt auf große Schwierigkeiten. Bei der letzteren könnte man sich die Effekte durch Temperaturdifferenzen (und infolgedessen Radiometerkräfte), hervorgerufen durch die Magnetisierung des wärmedurchströmten Teilchens, ähnlich den bekannten thermomagnetischen Erscheinungen, entstanden denken. Eine analoge Deutung des elektrischen Effektes ist unmöglich, da das Feld im Inneren der Metalle nicht wirksam ist und daher auch keine den thermomagnetischen analoge Effekte.

Man könnte auch daran denken, daß bei nicht kugelförmigen Pk. die Felder lediglich die Ausrichtung des Pk. in die Feldrichtung bewirken und daß bei solchen Pk. Radiometerkräfte in der Feldrichtung entstehen könnten, die ohne Feld infolge der Brownschen Rotation

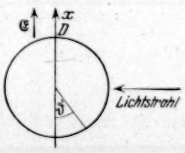


Fig. 4.

des Teilchens im Mittel nicht wirksam sein können. Dieser Ausdeutung der Effekte steht aber die bei vielen Pk. strenge Kommutierbarkeit der Kraft mit der Feldrichtung im Wege, da die Ausrichtung unabhängig von den Vorzeichen von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ sein muß.

Schließlich könnte man auch annehmen (30), daß durch Einschalten eines Feldes die Reflexionsbedingungen der Gasmoleküle an der Oberfläche des Teilchens geändert werden. Dem kann man beispielsweise Rechnung tragen, indem man annimmt, daß der Akkommodationskoeffizient durch elektrische und magnetische Felder beeinflußbar ist[1]).

Die Radiometerkraft ist bei niedrigem Gasdruck nach (2)

$$K \cdot df = \frac{\gamma}{4} \frac{R\delta}{M} (T - T_0') \, df ,$$

wobei T_0' die Temperatur des Gases ist.

Ist ϑ' der Winkel zwischen x-Richtung und Radiusvektor (Fig. 4), so ist die Kraftkomponente in der x-Richtung:

$$\frac{\gamma}{4} \frac{R\delta}{M} (T - T_0') \cos\vartheta' \, df .$$

Bei Fehlen eines äußeren Feldes und bloßer Wirkung des Lichtstrahles muß die Gesamtkraft in der x-Richtung verschwinden, da die Temperaturverteilung auf der Kugel um den Lichtstrahl als Rotationsachse symmetrisch sein muß. Wenn man nun die Annahme macht, daß der Akkommodationskoeffizient von der durch das äußere Feld induzierten Flächendichte linear abhängig ist:

$$\gamma = \gamma_0 (1 + a\sigma) ,$$

wobei a eine von den Eigenschaften des Körpers und des Gases abhängige Konstante ist, so ergibt sich für die Gesamtkraft in der x-Richtung, da für die Kugel

$$\sigma = \frac{3}{4\pi} \mathfrak{E} \cos\vartheta'$$

ist:

$$K = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{R\delta}{4M} (T - T_0') \, a^2 \cos\vartheta' \sin\vartheta' \left| \gamma_0 \left(1 + a \frac{3}{4\pi} \mathfrak{E} \cos\vartheta' \right) \right| d\vartheta' \, d\omega . \qquad (43)$$

Wenn man nun der Einfachheit halber annimmt, daß die Temperatur auf der Kugel konstant ist, was bedeutet, daß man ein Teilchen betrachtet, das keine Photophorese (in der Richtung des Lichtstrahles) hat, so ist die Gesamtkraft auf den ungeladenen Pk. bei eingeschaltetem Felde:

$$K = \frac{R}{4M} \delta \gamma_0 a^2 a \mathfrak{E} (T - T_0') . \qquad (44)$$

[1]) Eine interessante Abhängigkeit der Bewegungsrichtung von der Richtung der elektrischen Feldstärke wurde bei manchen Pk. von *Sh* gefunden: Bei diesen Versuchen wird ein geladener Pk. der gleichzeitigen Wirkung eines homogenen elektrischen und magnetischen Feldes ausgesetzt, wobei die elektrische Kraft überwiegend ist, so daß sie dem Pk. eine bestimmte Bewegungsrichtung aufzwingt. Es zeigt sich nun, daß bei Ausschalten des elektrischen Feldes und weiterer Wirksamkeit des Magnetfeldes die Bewegungsrichtung, hervorgerufen durch die Magnetophotophorese, abhängig ist von der Richtung des vorher eingeschaltet gewesenen elektrischen Feldes.

[1]) Ist T die Temperatur des Oberflächenelements, T_1 die Temperatur der die Oberfläche treffenden Moleküle und T_2 die der reflektierten Moleküle, so ist der Akkommodationskoeffizient

$$\gamma = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T} .$$

Aus dieser Gleichung ist zu ersehen: Die elektrophotophoretische Kraft ist mit der Feldrichtung kommutierbar; sie kann zustande kommen, ohne daß auf dem Teilchen Temperaturdifferenzen sind. Da die gemessenen Kräfte von der Größenordnung 10^{-10} Dyn sind, so zeigt ein Überschlag[1]), daß schon eine Änderung des Akkommodationskoeffizienten von 1/10000 genügt, um die Effekte hervorzurufen.

Der Ausdruck (44) gibt noch nicht die gefundene Sättigung des Effektes bei steigender Feldstärke wieder. Dies könnte aber durch einen entsprechenden Ansatz für γ erreicht werden. Ferner muß folgendes bedacht werden: Wären die obigen Überlegungen strenge anwendbar, so müßten kugelförmige Pk. desselben Materiales bei derselben Richtung von $\mathfrak{E}$ eine Kraftwirkung in derselben Richtung erfahren, was aber nicht zutrifft. Es müssen also noch andere Faktoren maßgebend sein.

Es ist klar, daß die Annahme einer Abhängigkeit des Akkommodationskoeffizienten von äußeren Feldern nur eine Arbeitshypothese darstellt,

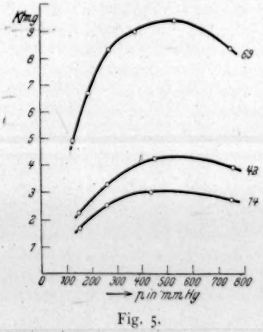


Fig. 5.

welche erst experimentell und theoretisch fundiert werden muß. Untersuchungen bei hohem Druck ($l \ll a$) wären hierfür sehr wertvoll, da bei hohem Druck die Radiometerkraft unabhängig vom Akkommodationskoeffizienten ist und daher in diesem Gebiete die elektrophotophoretische Kraft verschwinden müßte.

Neuere Untersuchungen der Elektrophotophorese an Tellurpk. (**33**) scheinen die lineare Abhängigkeit der Kraft von der Lichtintensität zu ergeben.

Es ergab sich ferner, daß die elektrophotophoretische Kraft auf die Tellurpk., (ein und derselbe Pk. wurde bei mehreren Gasdrucken

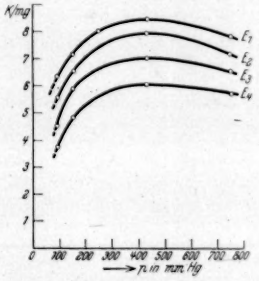


Fig. 6.

bis zu 100 mm Hg untersucht) vom Drucke abhängt und daß die Kraft-Druckkurven ähnlich wie bei der gewöhnlichen Photophorese verlaufen. Bei vielen Pk. liegt dieses Maximum bei etwa 500 mm Hg (Fig. 5).

Der Druck, bei dem das Maximum der Kraft auftritt, scheint unabhängig von der verwendeten Feldstärke zu sein (Fig. 6).

Das Kraft-Feldstärkendiagramm, aufgenommen bei verschiedenen Drucken, zeigt, daß bei

Fig. 7.

den verschiedenen Drucken der Sättigungswert der Kraft bei derselben Feldstärke erreicht wird (Fig. 7).

Bei einigen Tellurpk. wurden gewöhnliche Photophorese und Elektrophotophorese bei verschiedenen Gasdrucken gemessen. Es ergab sich, daß die Drucke, bei dem das Maximum der Photophorese und der Elektrophotophorese auftreten, stark verschieden sind.

1) Es sei z. B. für Stickstoff $T - T_0' \sim 10^2$ Grad, δ bei 25 mm $Hg \sim 0{,}4 \cdot 10^{-4}$, $a = 3 \cdot 10^{-5}$ cm, $\gamma_0 = 0{,}8 : K \sim 2 \cdot 10^{-6}\, a\,\mathfrak{E}$. Für den Punkt D gilt z. B.

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_0\, a \cdot \frac{3}{4\pi}\,\mathfrak{E},$$

also

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + \frac{a\mathfrak{E}}{4} \cdot \frac{3}{\pi} \sim 1 + \frac{K}{2} \cdot 10^{8}.$$

Da K von der Größenordnung 10^{-10} Dyn ist, so ist $\frac{\gamma}{\gamma_0} \sim 1 + 5 \cdot 10^{-5}$. Allerdings sei bemerkt, daß gerade die hier vorgenommene Schätzung der Temperaturdifferenz zwischen Kugel und Gas noch zukünftiger Erörterung bedarf.

An zwei Pk. wurde neben der Abhängigkeit der Elektrophotophorese auch die der Photophorese vom Gasdruck gemessen. In Fig. 8

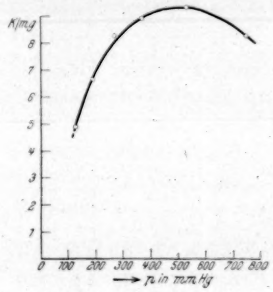


Fig. 8.

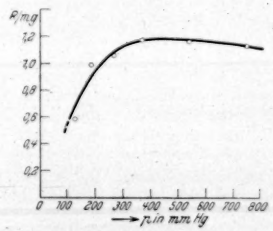


Fig. 9.

bzw. 9 ist die Abhängigkeit der Elektrophotophorese bzw. Photophorese vom Gasdruck bei demselben Pk. dargestellt, ebenso in Fig. 10 bzw. 11. Man sieht, daß die Maxima der Elektrophotophorese bzw. Photophorese bei demselben Pk. nicht beim gleichen Gasdruck auftreten.

Fig. 10.

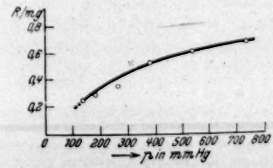


Fig. 11.

Der erste Pk. (Fig. 8 und 9) weist ein Maximum der elektrophotophoretischen Kraft bei etwa 500 mm *Hg*, der photophoretischen Kraft zwischen 300 und 400 mm *Hg* auf. Beim zweiten Pk. (Fig. 10 und 11) liegt das Maximum der Elektrophotophorese bei etwa 400 mm *Hg*, das der Photophorese tritt scheinbar erst über Atmosphärendruck auf.

Der Versuch, alle Pk., so wie bei der Photophorese, auf ein Diagramm zu bringen, indem K/K_0 als Funktion von $\lg p/p_0$ aufgetragen wird, zeigte, daß K/K_0 keine einfache Funktion von p/p_0 ist.

Schluß.

Unsere Ausführungen fassen die Bewegungsformen submiskroskopischer Pk. und deren Deutungsversuche zusammen, stellen aber einen Bericht über ein noch lange nicht vollständig geklärtes und abgeschlossenes Gebiet der Physik dar. Dem Experimente, von dem allein ein Fortschritt zu erwarten ist, bieten sich reichliche Möglichkeiten dar.

Literaturverzeichnis.

1) Crookes, W., Phil. Trans. **164**, 501, 1874; **165**, 519, 1875; **166**, 326, 1876; **168**, 243, 1878; **170**, 87, 1880.
1a) Reynolds, O., Phil. Trans. **170**, 727, 1880; Phil. Mag. **11**, 335, 1881; Scient. pap. **1**, 257 u. 384, Cambridge 1890.
2) Pringsheim, E., Diss. Berlin 1877.
3) Debye, P., Ann. d. Phys. **30**, 57, 1909.
4) Knudsen, M., Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910; **34**, 593, 1911.
5) Smoluchowsky, M., Ann. d. Phys. **35**, 983, 1911.
6) Ehrenhaft, F., Wien. Ber. CXIX IIa, 836, 1910; Physik. Zeitschr. **15**, 608, 1914; Wien. Akad. Anz. **11**, 7. Mai 1914; **4**, 3. Febr. 1916; Physik. Zeitschr. **18**, 352, 1917; Ann. d. Phys. **56**, 81, 1918; Phil. Mag. vol. XI, 1931, pag. 140.
7) Parankiewicz, I., Ann. d. Phys. **57**, 489, 1918.
8) H. S. Patterson and R. Whytlaw Gray, Proc. Leeds Philosophical Literary Soc. Scient. Sect. **1**, 70, 1926.
9) F. Michaud, C. R., t. 168, p. 770, 1919.
9a) P. Epstein, Mitteilungen der phys. Ges. Zürich, No. 19 p. 30, 1919.
10) Terada, T., Proc. Phys. Math. Soc. of Japan (3) **4**, 67, 1922.
11) Gerlach und Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919.
12) Westphal, W., Zeitschr. f. Phys. **1**, 92, 431, 1920; **4**, 222, 1921.
12a) Westphal, W., Zeitschr. f. Phys. **1**, 256, 1920.
13) Gerlach, W., Zeitschr. f. Phys. **2**, 207, 1920.
14) Rubinowicz, A., Ann. d. Phys. **62**, 691 u. 716, 1920; Zeitschr. f. Phys. **6**, 405, 1921.
14a) Rubinowicz, A., Zeitschr. f. Phys. **35**, 540, 1926.
15) Laski, G., u. Zerner, F., Zeitschr. f. Phys. **3**, 224, 1920; **6**, 411, 1921.
16) Mattauch, J., Akad. d. Wiss. Wien, Sitzung v. 8. Juli 1920; Wien. Ber. **129** (2a), 867, 1920.
17) Mattauch, J., Physik. Zeitschr. **23**, 444, 1922.
18) Hettner, G., Zeitschr. f. Phys. **27**, 12, 1924.
18a) Sexl, Th., Zeitschr. f. Phys. **52**, 249, 1928.
19) Czerny u. Hettner, Zeitschr. f. Phys. **30** 258, 1924.
20) Halpern, O., Ann. d. Phys. **73**, 457, 1924.

21) Hettner, G., Zeitschr. f. Phys. **37**, 179, 1926.
22) Mattauch, J., Ann. d. Phys. **85**, 967, 1928.
23) Ray, S., Kolloid-Zeitschr. XLV. Bd, 1928, Heft 1.
24) Barkas, W. W., Phil. Mag. vol. II pag. 1019, nov. 1926; vol. IX pag. 505, 1930.
24a) Gius. Fachini, Kolloid-Zeitschr. **56**, 40, 1931, Nr. 1.
25) Ehrenhaft u. Konstantinowsky, Anz. d. Wien. Akad. d. Wiss. IX., 18. März 1920.
26) Schwarzschild, K., Münch. Ber. **31**, 293, 1902.
26a) Placzek, G., Zeitschr. f. Phys. **49**, 601, 1928.
27) Ehrenhaft, F., C. R. t. **190**, pag. 263, séance du 27 janvier 1930; Physik. Zeitschr. XXXI, 478, 1930; Phil. Mag. vol. XI, pag. 140, 1931.
28) Ehrenhaft, F., Reiss, M., u. Wasser, E., Zeitschr. f. Phys. **60**, 754, 1930.
29) Ehrenhaft, F., und Wasser, E., Zeitschr. f. Phys. **40**, 42, 1926.
30) Ehrenhaft, F., Reiss, M., u. Wasser, E., Zeitschr. f. Phys. **67**, 519, 1931.
31) Selner, P., Zeitschr. f. Phys. **71**, 658, 1931.
32) Reeger, E., Zeitschr. f. Phys. **71**, 646, 1931.
33) Wilflinger, E., Zeitschr. f. Phys. **71**, 666, 1931.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 9. Dezember 1931.)

VORTRÄGE VON DER 14. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN–SACHSEN–SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 9. UND 10. JANUAR 1932 IN LEIPZIG.

Ernst Grossmann (Jena), Die Schallabsorptionsbande der Kohlensäure. (Ausführlicher Bericht erscheint in den Ann. d. Phys.)

Es wird eine Anordnung zur Bestimmung des Schallabsorptionskoeffizienten von Gasen mit Piëzoquarzen als Schallsender und Empfänger besprochen. Es zeigt sich, daß der Schallabsorptionskoeffizient A von Gasen nicht, wie die Stokes-Kirchhoffsche Theorie verlangt, frequenzunabhängig ist. (Das Dekrement $\frac{A}{\lambda^2}$ der Intensitätsabnahme einer fortschreitenden ebenen Welle nimmt also anders als mit dem Quadrat der Frequenz zu.) Bei den bis jetzt untersuchten Gasen ist die Abweichung am ausgesprochensten bei Kohlensäure, deren Schallabsorptionskoeffizient bei $1 \cdot 10^5$ Hz ein Maximum aufweist, in dem er den theoretischen Wert um mehr als das 300fache übertrifft. Ob das gemessene Absorptionsmaximum mit dem nach den Dispersionsuntersuchungen an Kohlensäure von H. O. Kneser (Ann. d. Phys. **11**, 761—801, 1931) sich ergebenden Absorptionsmaximum identisch ist, muß durch weitere Versuche geklärt werden. Die bis jetzt vorliegenden Schallgeschwindigkeits- und Schallabsorptionsmessungen lassen vermuten, daß bei $1 \cdot 10^5$ Hz eine Bande selektiver Absorption liegt. Messungen zwischen den hörbaren Frequenzen und der Frequenz $6 \cdot 10^4$ Hz fehlen leider noch gänzlich.

Ernst Rexer (Halle a. d. S.), Lichtelektrische Koagulation von Natrium in Steinsalz. (Aus dem Institut für theoretische Physik, Halle a. d. S.)

Gelb gefärbtes Steinsalz, bei dem Natrium im Kristall atomar verteilt ist, wird erhalten:

1. durch Einwirkung von ultraviolettem oder noch kurzwelligerem Licht auf den Kristall: subtraktive Verfärbung.

2. durch Eindiffundieren von *Na*-Dampf in einen geeigneten Kristall: additive Verfärbung.

Die nach beiden Methoden gefärbten Kristalle ergeben dasselbe Absorptionsspektrum mit der charakteristischen Bande bei 465 $m\mu$. Läßt man auf diese Kristalle das blaue Licht dieses Wellenlängenbereiches einwirken, so finden als Folge innerer lichtelektrischer Effekte nach Pohl und Mitarbeitern zwei Prozesse statt, durch die Absorptionsänderungen bedingt werden:

a) Entfärbung, ein Vorgang, der nur bei subtraktiv gefärbten Kristallen auftritt.

b) „Erregung", ein Vorgang, der sowohl bei subtraktiv, wie bei additiv gefärbten Kristallen beobachtet wird[1]).

Bei den vorliegenden Versuchen wurden additiv gefärbte Kristalle verwendet, so daß die „Erregung" unabhängig von der je nach Kristallart verschieden großen Entfärbung subtraktiver Verfärbungen beobachtet werden kann. Fig. 1 gibt in Kurve 1 die lichtelektrisch-photometrisch bestimmte Spektralverteilung der Absorption eines gelb gefärbten *NaCl*-Kristalles wieder[2]). Nach kurzer Einwirkung von blauem Licht erhält man Kurve 2, deren Unterschied gegen die Kurve 1 die „Erregung" ausmacht. Die „Erregung" ist reversibel, geeignete Rotbestrahlung vermag die Spektralverteilung der Kurve 1

1) Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys. **33**, 251, 1925; **39**, 636, 1926.

2) Der starke kontinuierliche Untergrund der Kurven rührt daher, daß als Absorptionskoeffizient k die Summe von wahrer Absorption und Reflexionsverlusten des Kristalls aufgetragen ist, und daß der Kristall schon einige Uitramikronen enthielt.

wiederherzustellen. Diese Reproduktion des ursprünglichen Absorptionsspektrums gelingt jedoch nur nach Anwendung relativ schwacher Blaubestrahlung. Stärkere Blauintensität liefert

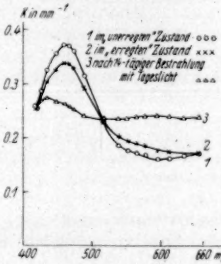


Fig. 1. Absorptionskurven eines mit *Na*-Dampf gelb gefärbten *NaCl*-Kristalls.

nach Beseitigung der „Erregung" durch Rotbestrahlung eine dauernde Erniedrigung der Absorptionsbande.

Aus Fig. 2 ist für die maximale Absorption bei 465 mμ die Wirkung abwechselnder Blau- und Rotbestrahlung (3, bzw. 5 min.) zu ersehen. Zwischen je zwei solche Bestrahlungen ist eine entsprechende Dunkelpause eingelegt, um gleichzeitig etwaige Veränderungen thermischer Natur im Kristall feststellen zu können. Die Dunkelpause nach einer Blaubestrahlung zeigt, daß der „erregte" Zustand nicht stabil, sondern in bekannter Weise in den „unerregten" überzugehen bestrebt ist[1]). Hat man dagegen durch genügende Rotbestrahlung den „unerregten" Zustand wieder

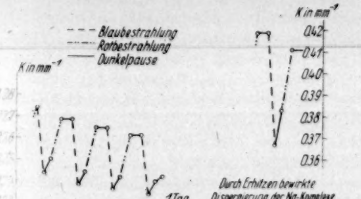


Fig. 2. Abhängigkeit des Absorptions-Koeffizienten *K* bei 465 mμ eines mit *Na*-Dampf gelb gefärbten *NaCl*-Kristalls von der Bestrahlung.

erreicht, dann ergibt die nachfolgende Dunkelpause keinerlei Veränderungen des Kristalls, so daß die durch die Blaubestrahlung bedingte Abnahme des Absorptionskoeffizienten rein lichtelektrischer Natur ist und nicht etwa thermisch erfolgt. Die Absorption nimmt bei dieser fortgesetzten Blau- und Rotbestrahlung immer mehr ab, besonders stark z. B. nach langdauernder Tageslicht-Bestrahlung, infolge der darin enthaltenen Blau-Komponente.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Menge des atomar verteilten Natriums mit der Bestrahlung abnimmt, während die Gesamtmenge des *Na* naturgemäß unverändert bleibt. Durch geeignete thermische Behandlung des Kristalles gelingt es in der Tat, nachträglich wieder eine stärkere atomare Verteilung des Natriums herbeizuführen. Der Kristall wurde hierzu in einem Erhitzungs-Ultramikroskop solange erwärmt, bis die sichtbaren *Na*-Ultramikronen verschwanden und darnach rasch abgekühlt. Wie der Fig. 2 zu entnehmen ist, hat die Stärke der Absorption bei 465 mμ daraufhin wieder erheblich zugenommen, im vorliegenden Falle sogar über den Anfangswert hinaus.

Mit der gezeigten Abnahme der Absorption im Maximum der Absorptionsbande bei Blaubestrahlung geht eine im übrigen vollkommen analoge Zunahme der Absorption bei längeren Wellen, im Gebiete um 600 mμ, einher. Es ist bekannt, daß durch *Na*-Ultramikronen gefärbte Kristalle gegenüber atomar gefärbten Kristallen eine erheblich stärkere Absorption bei längeren Wellen und eine entsprechend geringere Absorption bei 465 mμ zeigen. Die Gesamtheit aller Befunde läßt sich daher am einfachsten so deuten, daß durch die Blaubestrahlung die Anzahl der *Na*-Atome zugunsten irgend welcher größerer *Na*-Komplexe im Kristall abnimmt[1]).

Durch sehr lange fortgesetzte Blaubestrahlung verschwindet, wie Fig. 1 in Kurve 3 zeigt (14 Tage Tageslicht-Bestrahlung), die früher so ausgeprägte Absorptionsbande bei 465 mμ nahezu völlig. Die Gesamtabsorption bei längeren Wellen ist dafür beträchtlich angestiegen. Das im unbestrahlten Zustand reine Gelb des Kristalls ist in eine Braungrünfärbung übergegangen[2]). Es ist weiterhin charakteristisch, daß der Kristall nun nicht mehr „erregungsfähig" ist. Das Fehlen der „Erregung" steht im Einklang mit Ergebnissen von Gyulai[3]), denen zufolge kolloid gefärbtes blaues Steinsalz weder die Bande bei 465 mμ, noch eine „Erregungsfähigkeit" besitzt.

1) Siehe den Gauvereinsvortrag von A. Smekal.

2) Sehr lange Aufbewahrung gelb gefärbter Kristalle im Dunkeln, etwa ½—1 Jahr bewirkt ebenfalls eine schwache Braungrünfärbung, so daß mit einer geringen thermischen Koagulation in längeren Zeiträumen wohl zu rechnen ist.

3) Z. Gyulai, a. a. O.

1) Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys. **35**, 411, 1926.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Blaubestrahlung eines mit Natrium atomar gefärbten Steinsalz-Kristalles eine Koagulation des Natriums zu größeren Komplexen bewirkt, die auf inneren lichtelektrischen Vorgängen beruht.

Adolf Smekal (Halle a. d. S.), Zur Photochemie der Kristallbaufehler. (Aus dem Institut für theoretische Physik, Halle a. d. S.)

1. Nachdem für das Verständnis der strukturempfindlichen Kristalleigenschaften die Bedeutung der Kristallbaufehler erkannt worden war, ergab sich der Wunsch, ihr Vorhandensein und ihre etwaigen Beeinflussungen durch makroskopische Vorgänge in möglichst empfindlicher Weise verfolgbar zu machen. Bei durchsichtigen Kristallen bewirkt die Ausscheidung gefärbter Atome in den Kristallbaufehlern eine Veränderung des Absorptionsspektrums, die trotz ihrer Geringfügigkeit lichtelektrisch-photometrisch bequem auszumessen ist. Gelingt es ferner, solche Mengen von Fremdatomen in die Kristallbaufehler hineinzubringen, daß daselbst ihre Vereinigung zu ultramikroskopisch auflösbaren Solteilchen möglich wird, dann kann man von der räumlichen Anordnung und Beschaffenheit wenigstens der gröbsten Kristallbaufehler auch eine unmittelbare Anschauung erhalten.

Zu derartigen Versuchen über die Eigenschaften von Kristallbaufehlern empfiehlt es sich naturgemäß, Kristalle mit nicht zu feinen Baufehlern zu benutzen. Neben den natürlichen oder künstlich erzeugten mechanischen Baufehlern hat man stets noch mit der unbeabsichtigten Wirkung chemischer Fremdbausteine des Kristallmaterials zu rechnen. Unsere Erfahrung hat gezeigt, daß bei angenähert gleicher chemischer Reinheit die Kristalle mit den kleineren Gittermaschen die gröberen Baufehler besitzen. Bei den bisher genauer geprüften Alkalihalogeniden hat Steinsalz ($d = 2{,}814 \cdot 10^{-8}$ cm) noch merklich grobe Baufehler, Sylvin ($d = 3{,}140 \cdot 10^{-8}$ cm) dagegen nicht mehr, so daß eine dem beabsichtigten Zwecke angepaßte Wahl des Kristallmaterials ohne weiteres möglich ist.

Unsere Versuche wurden an Steinsalz durchgeführt[1]), an dem je nach Herkunft, Reinheit, mechanischer und thermischer Vorgeschichte die verschiedensten Typen von Kristallbaufehlern erhalten werden können[2]), so daß eine sehr scharfe Definition des Kristallmaterials nötig ist. Die von den Eigen- und Fremdbausteinen der Fehlstellen herrührende strukturabhängige Absorption beginnt beim Steinsalz im kurzwelligen Teil des Luftultravioletts, in genügendem Abstand von der im Schumanngebiet befindlichen strukturunabhängigen Absorption der Kristallgitterbausteine. Durch Bestrahlung mit Luftultraviolett z. B. des Aluminiumfunkens, werden demnach nur die Fehlstellen des Kristallbaues beeinflußt, der eigentliche Gitterbau des Steinsalzes bleibt unberührt[1]). Wir haben darauf im Gegensatz zu den meisten älteren, teilweise ähnlich gerichteten Untersuchungen[2]) besonderes Gewicht gelegt, weil die Benutzung von Röntgen- oder Radiumbestrahlung nicht nur von vornherein keine sichere Lokalisierung der Bestrahlungswirkungen ermöglicht, sondern auch Zerstörungen im Kristall zur Folge hat.

2. Die Absorption des kurzwelligen Luftultravioletts durch die Chlornatrium-Bausteine der Fehlstellen ergibt die bekannte Gelbfärbung des Steinsalzes, die hier eindeutig mit den Kristallbaufehlern verknüpft erscheint[3]). Das Absorptionsspektrum der Gelbfärbung wird in Übereinstimmung mit den vorbildlichen optisch-photochemischen Untersuchungen von Pohl und Mitarbeitern als breite Glockenkurve erhalten, deren Maximum bei 465 $m\mu$ gelegen ist. Genau das gleiche Absorptionsspektrum ergibt die amikroskopische Gelbfärbung, die durch Eindiffusion von Natriumdampf in den Kristall und genügend rasche Abkühlung auf Zimmertemperatur erhalten wird. Bei langsamem Anheizen koaguliert das Natrium im Kristall auf thermischem Wege zu ultramikroskopisch auflösbaren Solteilchen, deren Anordnung die gröbsten Kristallbaufehler direkt als innere Spalten und Risse sichtbar werden läßt. Herr Dr. Rexer hat durch mehrfaches Verdampfen und Koagulieren des Natriums zeigen können, daß das ultramikroskopische Bild nach erneuter Koagulation qualitativ stets gleich bleibt, daß man es also wirklich mit raumfesten Kristallbaufehlern zu tun hat.

Die amikroskopische Gelbfärbung besteht demnach aus Natrium, offenbar aus einzelnen, in den Kristallbaufehlern adsorbierten Natriumatomen. Die spektrale Übereinstimmung mit der Bestrahlungs-Gelbfärbung besagt, daß man auch hier an raumfesten Baufehlern adsorbierte

1) A. Smekal, Vortrag am 8. Int. Kongr. f. Photographie, Dresden, August 1931.

2) Siehe die ultramikroskopischen Ergebnisse von E. Rexer, Physik. Zeitschr. **32**, 215, 1931.

1) A. Smekal, Wien. Anz. 1926, S. 19.

2) Z. B. A. Smekal, Wien. Anz. 1927, S. 2, 46; vor allem aber K. Przibram, Zeitschr. f. Phys. **20**, 196, 1923; **41**, 833, 1927; **68**, 403, 1931, sowie Göttinger Arbeiten von Z. Gyulai und A. Smakula.

3) Die Absorption durch die Fremdatome liefert Fluoreszenz und Phosphoreszenz, wovon jedoch im folgenden abgesehen wird.

Natriumatome erhalten hat. Nach Pohl und Mitarbeitern ist zur Ausscheidung jedes Farbzentrums ein Ultraviolett-Lichtquant erforderlich, wobei keinerlei meßbare Elektrizitätsbewegung vor sich geht[1]). Wir finden demnach, daß die photochemisch wirksame Absorption am Orte eines Kristallbaufehlers erfolgt und daß auch das eine der Reaktionsprodukte, das Natriumatom, daselbst festgestellt ist. Nach der bekannten Grundannahme des photographischen Elementarprozesses hat die Übertragung eines Chlorion-Elektrons auf ein Natriumion stattgefunden. Als zweites Reaktionsprodukt entsteht ein neutrales Chloratom, das nun gleichfalls innerhalb des Kristallbaufehlers ausgeschieden sein muß.

3. Wir fragen uns, welche weiteren Schicksale den entstandenen Natrium- und Chloratomen beschieden sind. Die Antwort ergibt sich am einfachsten, wenn wir die Lichtabsorption der adsorbierten Natriumatome untersuchen. Durch Einstrahlung in die Absorptionsbande bei 465 mμ wird nach Pohl und Mitarbeitern lichtelektrische Elektronenabtrennung bewirkt, wobei die Elektronen, nach ihren mittleren Wegstrecken beurteilt, im allgemeinen durch regelmäßig gebaute Kristallgitterteile laufen. Man findet nunmehr drei einfache Möglichkeiten, die mit verschiedenen relativen Häufigkeiten nebeneinander verwirklicht sein können: A. Lichtelektrische Natrium„diffusion". Das Absorptionsspektrum bleibt quantitativ unverändert, das einzelne Elektron erreicht einen anderen Kristallbaufehler und entlädt daselbst ein Natriumion, so daß wiederum ein normales adsorbiertes Natriumatom entsteht[2]), jedoch in einem anderen Kristallbaufehler, der allenfalls keine Chloratome enthält. B. Lichtelektrische Entfärbung. Die Höhe der Absorptionsbande nimmt ab, der Kristall „entfärbt" sich, indem die Elektronen etliche der in den Kristallbaufehlern enthaltenen Chloratome erreichen und diese in Baufehler-Chlorionen zurückverwandeln. C. Lichtelektrische „Erregung". Die Höhe der Absorptionsbande nimmt ab, zugleich aber verstärkt sich die Absorption für längere Wellen bei praktisch unveränderter Gesamtabsorption; die Elektronen scheiden Natriumatome mit verkleinerter Ionisierungsenergie aus, entladen somit örtlich besonders gelagerte oder stark gestörte Natriumionen der Kristallbaufehler, deren Vorhandensein demnach gleichfalls optisch registriert werden kann (z. B. Kantenionen oder Nachbarn von Fremdatomen, „erregte" Zentren nach Gudden und Pohl).

Aus der Tatsache, daß die Entfärbung bei vielen Kristallen trotz dauernder Blaubestrahlung nur langsam vor sich geht, folgt, daß die ausgeschiedenen Paare Natriumatom-Chloratom nur sehr kurze Zeit räumlich benachbart bleiben, ihre gegenseitige Entfernung kann entweder durch thermisches Fortwandern oder durch den Prozeß A der lichtelektrischen Ortsänderung von Natriumatomen bewerkstelligt werden. Bleibt die thermische Wanderung im wesentlichen auf den Bereich des einzelnen Kristallbaufehlers beschränkt, dann müßten Kristalle mit feinen Baufehlern starke lichtelektrische (und ebenso thermische) Entfärbung zeigen, grobe Baufehler dagegen stabile Färbungen begünstigen. Dies ist durch Versuche von Herrn H. J. Schröder tatsächlich bestätigt worden; die Messungen wurden hierbei an Kristallen angestellt, deren Baufehler durch schrittweises Tempern verkleinert wurden, wobei auch eine deutliche Abnahme der besonders stark gestörten Natriumionen der Kristallbaufehler (Prozeß C) gefunden ist. Durch den vorangegangenen Vortrag von Herrn Dr. Rexer gewinnt weiterhin eine wichtige Folgerung aus dem Bestehen lichtelektrischer Ortsveränderung der Natriumatome einen selbständigen experimentellen Beweis. Sind nämlich genügend zahlreiche Natriumatome vorhanden, dann kann die lichtelektrische Ortsveränderung zur benachbarten Ausscheidung mehrerer Natriumatome im gleichen Kristallbaufehler Veranlassung geben, so daß eine lichtelektrisch veranlaßte Koagulation ermöglicht wird. Zur Begünstigung dieses Vorganges durch Schaffung möglichst zahlreicher stark gestörter Kristallbaufehler bedient man sich am einfachsten der plastischen Verformung des Kristallmaterials. Versuche von Herrn Schubert haben die ersten Anzeichen von lichtelektrischer Koagulation schon bei verhältnismäßig geringen Verformungsdrucken ergeben; bei hohen Verformungsdrucken ist die Koagulation so stark, daß die Farbe des Kristalls von Gelb nach Blau umschlägt.

4. Die Grundzüge der photochemischen und lichtelektrischen Vorgänge in den Kristallbaufehlern des Steinsalzes dürften mit den vorstehenden Versuchsergebnissen eine anschauliche Klärung erfahren haben. Die lichtelektrisch ausgelösten Elementarprozesse können außerdem noch sämtlich auf rein thermischem Wege in Gang gebracht werden. Die Berücksichtigung dieser thermischen Vorgänge, sowie der licht-

[1]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 68, 721, 1931; **69**, 564, 1931.

[2]) Der Mechanismus eines lichtelektrisch bedingten Ortswechsels ausgeschiedener Metallatome tritt für die Silbersalze zuerst auf bei J. Eggert und W. Noddack, Zeitschr. f. Elektrochem. **32**, 496, 1926; für Alkalihalogenide ist er zuerst von K. Przibram, Wien. Ber. (2a) **138**, 483, 1929, angedeutet worden.

elektrischen Vorgänge an den entstehenden Metallsolen ist namentlich bei den Silberhalogeniden erforderlich, um die verwickelteren Eigenschaften der latenten photographischen Bilder klarzulegen. Die geschilderten Ergebnisse können im übrigen dazu dienen, die Eigenschaften der Kristallbaufehler und deren Veränderungen durch makroskopische Eingriffe auch bei solchen Kristallen zu überwachen, wo die Abmessungen der Fehlstellen weit unterhalb der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze gelegen sind.

Zum Schluß sei noch hingewiesen auf eine Beziehung zu den neueren quantenmechanischen Ergebnissen über die erlaubten und verbotenen Energiezonen der Elektronenwanderung in Kristallgittern. Die Absorptionsbande bei 465 mμ ist symmetrisch gebaut, trotzdem sie die Ionisierungsgrenze der adsorbierten Natriumatome darstellt. Im Anschluß an bekannte Betrachtungen von Kronig[1]) könnte man vermuten, daß eine einzige bestimmte, unscharfe Eintrittsgeschwindigkeit der lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen in das Kristallgitter besteht, so daß eine Ionisierung mittels größerer Lichtquanten, wie sie sonst bei freien Atomen möglich ist, abgeschnitten wird. Dabei fällt auf, daß nur eine einzige derartige Elektronengeschwindigkeit in Frage kommt. Bei den lichtelektrisch wirksamen Erregungsverteilungen der Lenard- und Einkristall-Phosphore dagegen liegt eine Mehrzahl von solchen Banden vor, so daß dort auch mehrere erlaubte Energiezonen der Elektronenwanderung im Kristallgitter verwirklicht sein könnten[2]).

1) Nach freundlicher mündlicher Mitteilung anläßlich eines in Groningen gehaltenen Kolloquiumsvortrages. Vgl. R. de L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. **70**, 317, 1931.

2) Wenn sich die von F. Schmidt, Ann. d. Phys. **12**, 211, 1932, zusammengestellten Vermutungen über Beziehungen zwischen den spektralen Orten der Erregungs- und der Emissionsbanden von Lenard-Phosphoren bewahrheiten sollten, würde darin die Bedeutung der erwähnten Energiezonen auch für die Phosphoreszenzemission zum Ausdruck gelangen (Zusatz bei der Korrektur).

Lothar Rohde u. Karl Schnetzler (Jena), Eine neue Methode zur Messung des Nachleuchtens von Gasentladungen.

Für die Grenzen der Verwendbarkeit von Gasentladungen als gesteuerte Lichtquelle für das Fernsehen, ist es wichtig zu wissen, bis zu welchen Zeiten derartige Entladungen als genügend trägheitsfrei anzusehen sind. Weiter ist die Kenntnis des Nachleuchtens wichtig für das Verständnis des Entladungsmechanismus.

Für das Fernsehen genügt es zu wissen, wie schnell man einen Lichtpunkt und einen dunkeln Punkt mit einer Gasentladung nacheinander folgen lassen kann, daß für das Auge der dunkle Punkt wirklich dunkel gegen den hellen erscheint. Für den Entladungsmechanismus muß aber dieses Helligkeitsverhältnis in den zwei Phasen quantitativ bekannt sein, damit man z. B. die Abklingzeit des Lichtes nach dem Ausschalten der Entladung bestimmen kann.

Beides wird nun mit folgender Anordnung erreicht: Ein Hochfrequenzgenerator von etwa 100 Watt wird durch einen zur Aussiebung der Oberwellen eingeschalteten Zwischenkreis mit

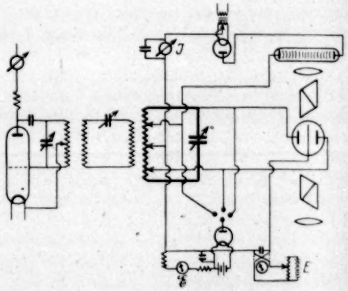


Fig. 1.

einem Hauptschwingungskreis (Fig. 1) gekoppelt. Von diesem in der Figur stark ausgezeichneten Kreise wird zwischen der Mitte der Spule und einer veränderlichen Anzapfung eine Spannung entnommen und über ein Glühkathodenventil an ein Gasentladungsrohr gelegt. Die Gasentladung erhält auf diese Weise nur in einem Halbwechsel Spannung. Den durch die Entladung fließenden Gleichstrom zeigt das Instrument I an. Er betrug bei unseren Messungen etwa 20 mA. Die Emission des Ventils betrug 100 mA.

Symmetrisch zu dem Schwingungskreis ist eine Dreielektrodenkerrzelle besonderer Bauart geschaltet, wie sie Fig. 2 zeigt. Die mittlere Elektrode der Zelle ist für die Hochfrequenz mit der Mitte des Schwingungskreises verbunden, so daß also die beiden anderen Elektroden stets gegenphasig sind. Durch eine zusätzliche Gleichspannung in der Zuleitung zur mittleren Elektrode wird nun erreicht, daß eine Seite der Kerrzelle immer geschlossen ist, wenn die andere auf ist. Hierbei muß die zusätzliche Gleichspannung so groß wie der Scheitelwert der Hochfrequenzspannung sein, der in unserem Falle 500 Volt betrug. Die Größe der Hoch-

frequenzspannung E kann an einem Hochfrequenzröhrenvoltmeter abgelesen werden.

Betrachtet man durch die Kerrzelle die Gasentladung, die auf die Zelle abgebildet wird, so kann man die Entladung nur in der Hälfte der Zelle hell sehen, die gerade in der Phase offen ist, in der die Entladung brennt. In der anderen Zellenhälfte ist Dunkelheit, solange die Entladung in der anderen Phase wirklich kein Licht abgibt. Im Gebiete der Tonfrequenz ist

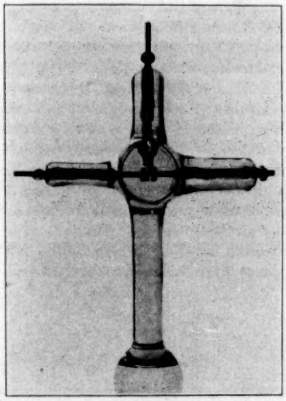


Fig. 2.

das auch der Fall. Es ist stets eine Zellenhälfte dunkel, die andere hell.

Geht man aber zu immer höheren Frequenzen über, so beginnt langsam eine Aufhellung der sonst dunklen Zellenhälfte, d. h. aber nichts anderes, als daß die Entladung über den Nullpunkt der Periode hinaus in die andere Phase hineinbrennt. Da die angelegte Spannung aber sicher von diesem Punkt an Null ist, muß ein Nachleuchten vorhanden sein. Steigert man die Frequenz immer weiter, so leuchtet die Entladung schließlich so weit in die andere Periode hinein, daß für das Auge beide Zellenhälften fast gleich hell sind. Für das Fernsehen ist die Grenze durch eine merkliche Aufhellung der zweiten Zellenhälfte gegeben, sie liegt bei etwa $5 \cdot 10^5$ Hz.

Aus der Frequenz, die angelegt wird, und dem Verhältnis der Helligkeiten der beiden Zellenhälften kann man nun auf die Größe des Nachleuchtens schließen. Für absolute Messungen kann man das Lichtstärkenverhältnis photographisch bestimmen, oder indem man durch Verminderung der Spannung an der helleren Zellenhälfte die Felder gleich hell macht. Aus dem Spannungsverhältnis kann dann auf das Lichtstärkenverhältnis geschlossen werden.

Bisherige Messungen an einigen Gasen haben folgendes ergeben: Das Licht der negativen Säule einer Entladung in Neon (3 mm Hg) klingt in $3 \cdot 10^{-7}$ sec auf $^1/_3$ ab, in Luft (1 mm) in etwa $4 \cdot 10^{-7}$ sec. Die positive Säule leuchtet um ein Vielfaches dieser Werte länger nach. Weiter scheint die Nachleuchtdauer für verschiedene Teile des Spektrums verschieden zu sein.

Betrachtet man eine Gasentladung, die ohne Gleichrichter direkt mit Hochfrequenz gebrannt wird, so wird man erwarten, daß beide Zellhälften gleich hell sind, d. h. die Entladung in beiden Wechseln gleich brennt. Wir haben nun aber gefunden, daß es zwar durchaus Entladungen gibt, die so brennen, in der Regel aber Teile der Entladung die eine oder andere Phase bevorzugen. Bei der geschichteten Entladung kann man zeigen, daß zwei benachbarte Schichten stets gegenphasig laufen, und zwar daß eine nur im positiven und die andere nur im negativen Wechsel brennt. Das übrige mehr diffuse Leuchten brennt in beiden Wechseln.

Die kleinste Nachleuchtdauer, die mit der beschriebenen Anordnung gemessen werden kann, beträgt bei einer Hilfswelle von 6 m an der Kerrzelle $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß man die Anordnung außer zu beschriebenem Zwecke auch noch zum Studium elektrischer Vorgänge verwenden kann, wenn man statt der Entladung eine konstante Lichtquelle und eine zusätzliche Kerrzelle verwendet.

H. Dember (Dresden), Über die Vorwärtsbewegung von Elektronen durch Licht. (Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Innerhalb lichtabsorbierender Kristalle gewisser Halbleiter treibt das Licht die Elektronen vor sich her[1]). Als Ursache für die Elektronenströmung wird außer einem Elektronenkonzentrationsgefälle, das durch die Lichtabsorption entsteht, der Lichtdruck des einfallenden Lichtes auf die Elektronen angesehen.

Die Beobachtungen werden so ausgeführt, daß die Elektronenströmung direkt galvanometrisch zur Messung kommt oder daß man die Elektronen sich auf der Nadel eines Linde-

1) H. Dember, Physik. Zeitschr. **32**, 554, 1931 und **32**, 856, 1931.

mann-Elektrometers aufsammeln läßt, so wie es Fig. 1 zeigt.

An Stelle des Elektrometers kann auch ein galvanisch gekoppelter Röhrenverstärker eingeschaltet werden. Über derartige Versuche wird Herr Dr. Barth an anderer Stelle berichten.

Gegen die Deutung unserer Versuche hat Herr Schottky bei der Diskussion in Bad Elster den Einwand erhoben, daß die Ursache

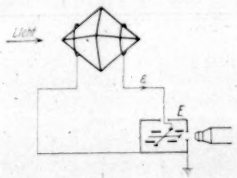


Fig. 1. Elektrometrischer Nachweis des Kristallphotoeffektes.

dieses neuen lichtelektrischen Effektes vielleicht doch auf eine Sperrschichtwirkung zwischen dem Halbleiter und dem Material der distanten Metallelektrode zurückzuführen wäre, besonders weil es unvermeidlich sei, daß das Licht, wenn auch mit sehr geringer Stärke, die distante Elektrode treffe. In den vorangehenden Veröffentlichungen sind Gründe und Versuche ausgeführt, die gegen die von Herrn Schottky geäußerte Möglichkeit sprechen, doch habe ich versucht, den Effekt zur entscheidenden Klarstellung noch vollkommener herauszuschälen.

Das einfachste Mittel, um eine Sperrschichtwirkung ganz auszuschließen ist der Ersatz der gutleitenden Elektroden, die bisher an dem Halbleiter angelegt worden waren, durch Isolatoren,

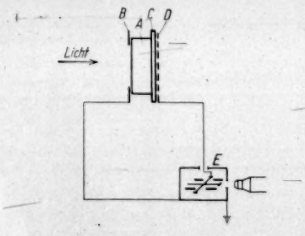


Fig. 2.

die den Elektronen keinen Durchgang gestatten. Durch den angelegten Isolator können die vom Licht vorwärtsgetriebenen und aufgehäuften Elektronen nur influenzierend wirken.

Diese Überlegung führte zur folgender Anordnung: Die Halbleiterplatte A, s. Fig. 2 (z. B. eine aus einem Cu_2O-Oktaeder herausgeschnittene planparallele Platte von 3 mm Dicke und 9,5 × 9,0 qmm Grundfläche) wurde durch den Messingring B hindurch von einer Punktlichtlampe bestrahlt. Ein vorgeschalteter, mit Wasser gefüllter Absorptionstrog und eine konvexe Wasserlinse schützte den Kristall vor Wärmestrahlen. Die auf der rechten Seite der Platte A aufgestauten Elektronen influenzierten auf dem Netz D eine Elektrizitätsmenge, die im Lindemann-Elektrometer E gemessen werden konnte. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 500 bis 800 Volt pro Okularskalenteil. Das Netz D war von der Kupferoxydulplatte A durch eine Glimmerschicht von 0,015 mm Dicke getrennt.

Der Sinn der Aufladung des Elektrometers bei der Belichtung war der gleiche, als wenn das Netz D mit der Platte A in unmittelbaren Kontakt gebracht wurde. Die erreichten Potentiale lagen zwischen 0,02 und 0,04 Volt bei verschiedenen Glimmerschichten. Um jeden metallischen Kontakt und damit auch einen etwaigen Vorderwandeffekt zu vermeiden, wurde die Kupferoxydulplatte auf beiden Seiten mit Glimmer bedeckt und durch ein vorn aufgedrücktes

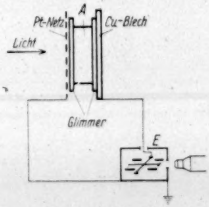


Fig. 3.

Platinnetz hindurch beleuchtet, wie es die Fig. 3 zeigt: Das am Elektrometer beobachtete Potential betrug in diesem Falle 0,02 Volt.

Schließlich konnte Herr Dr. Barth mit Hilfe eines mehrstufigen Röhrenverstärkers den letzten Versuch noch in der Weise variieren, daß die Glimmerplättchen weggenommen und durch Luftschichten von etwa 1 mm Dicke ersetzt wurden.

Auch bei dieser Anordnung, bei der es absolut unmöglich ist, daß Elektronen das Kupferoxydul verlassen können, ist ein Lichteinfluß deutlich zu erkennen, und zwar wie bei allen vorangehenden Versuchen in dem Sinne, daß das Licht die Elektronen in der Fortpflanzungsrichtung verschiebt.

Aus den Versuchen folgt, daß der Kristallphotoeffekt eine primäre Erscheinung ist und nicht durch Sperrschichtwirkungen bedingt wird.

Ludwig Bergmann (Breslau), Über einen lichtelektrischen Effekt in Halbleitern. (Aus dem Physikalischen Institut der Universität Breslau.)

Bei Versuchen mit Sperrschichtphotozellen fand ich bereits vor längerer Zeit folgende Erscheinung[1]): Wurde eine mit einer lichtelektrisch wirksamen Substanz z. B. Selen oder Kupferoxydul bestrichene Metallplatte einpolig mit der Trägerplatte an das Gitter eines Röhrenverstärkers angeschlossen, so erhielt man bei Belichtung der Platte mit intermittierendem Licht in einem an den Ausgang des Verstärkers angeschlossenen Telefon einen Ton, der genau der Unterbrechungsfrequenz des auf die Platte auffallenden Lichtes entsprach. Wurde der belichteten Platte ein mit der Kathode der Eingangsröhre des Verstärkers verbundenes Drahtnetz genähert und durch dasselbe die Platte wiederum mit intermittierendem Licht bestrahlt, so nahm der Ton an Stärke zu und es wurde an der Erscheinung nichts geändert, wenn das Netz unter Zwischenlage einer dünnen Glas- oder Glimmerscheibe direkt auf die belichtete Oberfläche aufgelegt wurde. Durch diesen letzten Versuch ging zunächst hervor, daß es sich bei der Erscheinung nicht um einen Hallwachseffekt an der Oberfläche der belichteten Platte handelt. Um die Erscheinung besser zu untersuchen, wurde folgende Versuchszelle gebaut, die in Fig. 1 im Querschnitt gezeichnet ist. In einen Ring a aus Isoliermaterial ist von der einen Seite ein Metallring b eingeschraubt, der eine sehr dünne Glasscheibe c, die auf der dem Metallring zugewandten Seite durchsichtig vergoldet ist, gegen den Ansatz d andrückt. Die Metallhaut auf der Scheibe steht in leitender Verbindung mit dem Metallring b und wird oberflächlich durch eine aufgelegte Glasscheibe e geschützt. Von der anderen Seite läßt sich die lichtelektrisch zu untersuchende Substanz g, die zu diesem Zweck auf einer runden Trägerplatte f aufgebracht wird, gegen die Scheibe c mittels eines eingeschraubten Metallstückes h und darauf angebrachter Feder i anpressen. Die beiden am Ring b und Metallstück h angebrachten Stecker k_1 und k_2 dienen zum Anschluß der Zelle an Gitter und Kathode eines Elektronenröhrenverstärkers ohne Zwischenschaltung irgendeiner Spannungsquelle. Als Verstärker diente bei fast allen Versuchen ein 3 Röhren-Widerstandsverstärker (Telefunken - Arcolette). Die Zelle kann auch über einen geeigneten Transformator an den Verstärker angeschaltet werden, um die evtl. zwischen Gitter und Kathode der Eingangsröhre bestehende geringe Spannungsdifferenz zu eliminieren. An den Ausgang des Verstärkers war über einen Ausgangstransformator und einen Selentrockengleichrichter ein Milliamperemeter angeschaltet, um den Effekt messend zu verfolgen. Die gesamte Schaltung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die Belichtung der Zelle erfolgte mit dem Licht einer 300-Watt-Glühlampe, das mittels einer Lochscheibe L normalerweise mit einer Frequenz 1000 pro Sekunde unterbrochen wurde. Was die ungefähre Größe des Effektes anbetrifft, so erhält man bei Selen als lichtelektrisch wirksamer Substanz bei der oben angegebenen Beleuchtung und Verstärkung am Ausgang des Verstärkers einen Strom von etwa 8 mAmp. Die belichtete Zellenoberfläche betrug dabei etwa 3 cm². Die Empfindlichkeit einer solchen mit Selen versehenen Zelle ist unter Benutzung des erwähnten 3 Röhrenverstärkers etwa 10^{-5} Amp./Lux/cm².

Außer bei Selen und bei dem schon erwähnten Kupferoxydul ergibt sich der gleiche Effekt bei einer großen Anzahl von Stoffen, die folgendermaßen zusammengestellt sind.

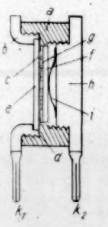


Fig. 1.

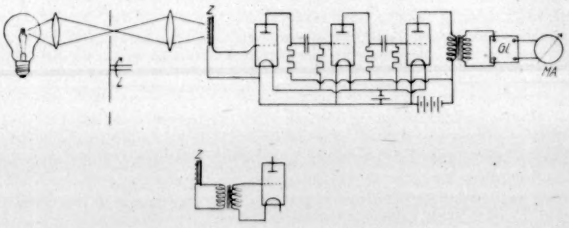


Fig. 2.

[1]) s. d. vorläufige Mitteilung in den Naturwissenschaften **20**, 15, 1932.

Folgende Stoffe zeigen den Effekt:

Selen (*Se*) in der grauen metallischen Modifikation
Jod (*J*)
Kupferoxydul (Cu_2O) auf Kupfer aufgewachsen
Kupferoxydul (Cu_2O) rein (Kahlbaum) pulv.
Kupferjodid (CuJ) elektrolyt. auf *Cu* niedergeschlagen
Kupferquecksilberjodid ($Cu_2J_2{}^2HgJ_2$) pulv.
Silberoxyd (Ag_2O) rein (Kahlbaum) pulv.
Silbersulfid (Ag_2S) rein (Kahlbaum) pulv.
Silberjodid (AgJ) elektrolyt. auf *Ag* niedergeschlagen
Silberchlorid ($AgCl$) elektrolyt. auf *Ag* niedergeschlagen
Silberquecksilberjodid ($Ag_2J_2{}^2HgJ_2$) pulv.
Kadmiumsulfid (CdS) pulv.
Quecksilbersulfid (HgS) pulv.
Quecksilberjodid (HgJ_2) pulv.
Mennige (Pb_3O_4) pulv.
Thallosulfid (Tl_2S) pulv.
Antimonsulfid (SbS) pulv. u. kristallin
Molybdenit (MoS_2) kristallin.

Diese Stoffe wurden z. T. elektrolytisch auf einer Trägerplatte niedergeschlagen, größtenteils aber in Pulverform benutzt, wobei schon außerordentlich geringe Mengen des betreffenden Stoffes genügten. Um sie bequem in die Versuchszelle einzuführen, wurden die gepulverten Substanzen mit etwas Zaponlack zu einem dünnen Brei angerührt und in dünner Schicht auf ein rundes Mikroskopierdeckgläschen von 0,2 mm Stärke aufgetragen. Nach dem Trocknen des Lackes konnte das Glasplättchen mit der Substanz in die oben beschriebene Zelle eingelegt werden, wobei es durch eine Metallplatte gegen die vordere, oberflächlich durchsichtig vergoldete Glasscheibe angedrückt wurde. Die zu untersuchende Substanz war dadurch sowohl von der vorderen durchsichtigen Goldelektrode als auch von der rückseitigen Metallplatte durch Glas isoliert, so daß jeder Sperrschichtphotoeffekt an irgendwelchen Kontaktflächen ausgeschaltet war.

Was nun die Erklärung der Erscheinung, daß bei intermittierender Beleuchtung am Ausgang des Verstärkers Stromschwankungen erhalten wurden, anbetrifft, so darf man den Effekt wohl so deuten, daß in den betreffenden Substanzen, die sämtlich sichtbare Teile des Spektrums absorbieren, durch das absorbierte Licht Elektronen ausgelöst werden, die sich in Richtung des Lichtes bewegen, da infolge der Absorption des Lichtes ein Abfall der Elektronenkonzentration in Richtung des Lichtes entsteht, der die Elektronen bei Abwesenheit jedes äußeren elektrischen Feldes in Lichtrichtung in Bewegung setzt. Wir haben es daher mit einer Verallgemeinerung derselben Erscheinung zu tun, die kürzlich H. Dember[1]) an Einkristallen aus Kupferoxydul und Proustit entdeckt hat, nur daß sich bei den vorliegenden Versuchen der Vorgang in den einzelnen Mikrokristallen, bzw. in den kleinen Pulverkörnern, die in die Lackschicht eingebettet sind, abspielt. Nach dieser Erklärung würde sich also in dem von der vorderen lichtdurchlässigen Metallhaut und der rückseitigen Metallplatte gebildeten Kondensator eine Elektronenwolke mit der Unterbrechungsfrequenz des Lichtes bewegen und auf den Kondensatorplatten Ladungen influenzieren, durch die eine Steuerung des Stromes in der ersten Verstärkerröhre erfolgt. Wie weiter unten gezeigt wird, läßt sich die Richtung der Elektronenbewegung noch durch einen besonderen Versuch feststellen.

Daß zunächst in der Tat in der belichteten Substanz eine Elektronenbewegung stattfindet, läßt sich durch folgende Versuche beweisen: Benutzt man als lichtelektrisch wirksame Substanz einen gut isolierenden Stoff etwa einen Zinkblendekristall oder amorphes Selen, so tritt bei intermittierender Belichtung kein Effekt auf. Legt man aber an die Zelle eine Spannung, so daß in der Substanz ein elektrisches Feld entsteht, so tritt der Effekt sofort auf aber mit dem Unterschied, daß bei der gut isolierenden Zinkblende sowie bei dem amorphen Selen der Effekt sehr rasch auf Null abklingt, da die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen nach einer Verschiebung durch das elektrische Feld schließlich mit ihrer Ladung das Feld in der Substanz kompensieren. Erst nach Umpolen der angelegten Spannung tritt der Effekt bei erneuter intermittierender Belichtung wieder auf, um sofort auf Null abzuklingen.

Die Stärke des Effektes steigt mit zunehmender Beleuchtungsintensität und nähert sich, wie

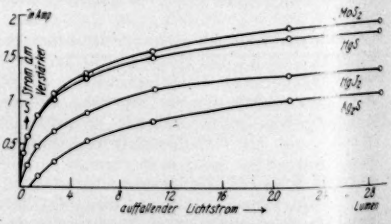


Fig. 3.

die bisherigen Versuche zeigen, einem Sättigungswert. Fig. 3 zeigt einige derartige Mes-

1) H. Dember, Physik. Zeitschr. **32**, 554 u. 856, 1931.

sungen an MoS_2, HgS, HgJ_2 und Ag_2S. Das Auftreten eines Sättigungswertes mit zunehmender Beleuchtung steht ebenfalls in Einklang mit den Versuchen von Dember, wonach die an einem Einkristall gemessene EMK mit zunehmender Belichtung sich einem Sättigungswert nähert. Bei den hier beschriebenen Versuchen spricht der Verstärker auf die Spannungsschwankungen an den Kondensatorbelegungen der Zelle an, die ihrerseits dem in der belichteten Substanz herrschenden Elektronenkonzentrationsgefälle proportional sind. Voraussetzung ist natürlich, daß der Verstärker linear arbeitet, was bei den Belastungen, denen er bei den Versuchen ausgesetzt wurde, der Fall war.

Folgender Versuch beweist ebenfalls das Eintreten eines Sättigungswertes: Beleuchtet man die Zelle außer mit intermittierendem Licht gleichzeitig mit kontinuierlichem Licht, dessen Intensität man allmählich steigert, so verschwindet der durch das intermittierend eingestrahlte Licht hervorgerufene Effekt immer mehr, wie es in Fig. 4 für Selen als lichtelektrische Substanz wiedergegeben ist. Durch das kontinuierliche Licht findet eine dauernde Verschiebung

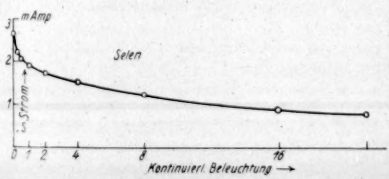


Fig. 4.

von Elektronen statt, die zur Bildung einer derartig starken Ladung führt, daß die vom intermittierenden Licht freigemachten Elektronen nicht mehr dagegen anlaufen können.

Es lag nun nahe, einmal von der entgegengesetzten Seite in die Substanz Licht einzustrahlen. Hierzu wurde die Versuchszelle so abgeändert, wie es Fig. 5 zeigt. Die wiederum auf einem dünnen Glasplättchen aufgebrachte Substanz d wurde zwischen zwei auf der Oberfläche durchsichtig vergoldete Glasplatten c_1 und c_2 gebracht. Das Ganze wurde mittels zweier Metallringe b_1 und b_2, die in einen Hartgummiring a eingeschraubt wurden, zusammengepreßt, wodurch gleichzeitig die Goldschichten auf den Oberseiten von c_1 und c_2 mit den beiden Metallringen in leitende Verbindung kamen. Diese Zelle, die in üblicher Weise mit dem Verstärker verbunden wurde und die im folgenden als Fälle 1 bezeichnet werden soll, gibt jetzt die Möglichkeit von beiden Seiten Licht einzustrahlen. Nun sind mehrere Fälle möglich, die in der Tabelle I in Spalte 1 und 2 zusammengestellt sind. Wird von der Seite 1 intermittierend eingestrahlt, so ergibt sich ein Effekt bestimmter Größe, der auch erhalten wird, wenn von der Seite 2 mit gleicher Intensität intermittierend eingestrahlt wird. Wird aber mit gleicher Intensität und genau gleicher Unterbrechungsfrequenz gleichzeitig von Seite 1 und 2 eingestrahlt, so tritt kein Effekt auf. In diesem Fall

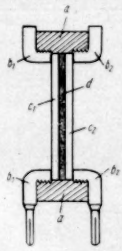


Fig. 5.

werden die an der Seite 1 ausgelösten Elektronen sich nach rechts bewegen, die an der Seite 2 ausgelösten dagegen nach links und nur in der Mitte der Zelle, wo gleiche Lichtintensität herrscht wird keine Elektronenbewegung stattfinden. Wenn man also von beiden Seiten mit genau der gleichen Intensität und der gleichen Unterbrechungsfrequenz und ferner auch genau synchron einstrahlt, wird die resultierende Elektronenbewegung und damit die influenzierende Wirkung auf den Kondensatorplatten der Zelle Null sein. Richtet man aber die Versuchsanordnung so ein, daß man zwar von beiden Seiten mit gleicher Intensität und Unterbrechungsfrequenz Licht einstrahlt, das Licht auf Seite 2 aber erst in dem Augenblick eintreten läßt, wo auf Seite 1 Abdunklung eingetreten ist, so erhält man eine Verdopplung des Effektes, da jetzt infolge der Phasenverschiebung von 180° zwischen den Beleuchtungsimpulsen eine Addition der Elektronenbewegung eintritt.

Wird von Seite 1 gleichzeitig mit kontinuierlichem und intermittierendem Licht eingestrahlt, so tritt eine Abnahme des Effektes mit zunehmender Intensität des kontinuierlich eingestrahlten Lichtes ein, wie dies bereits oben beschrieben und in Fig. 4 wiedergegeben wurde. Dagegen ergibt sich eine Vergrößerung des durch das intermittierende Licht erzeugten Effektes, wenn von der entgegengesetzten Seite Licht kontinuierlich eingestrahlt wird. Wird schließlich von beiden Seiten kontinuierlich mit gleicher Intensität eingestrahlt, so wird der durch intermittierendes Licht hervorgerufene Effekt nicht

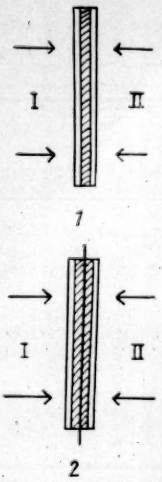


Tabelle I.

Licht eingestrahlt	Bei Zelle 1	Bei Zelle 2
Von I intermittierend	Effekt	Effekt
Von II intermittierend	Effekt	Effekt
Von I und II gleichzeitig intermittierend mit gleicher Intensität und Unterbrechungsfrequenz	keinen Effekt	keinen Effekt
Von I intermittierend und gleichzeitig von I kontinuierlich	Abnahme des Effektes	Abnahme des Effektes
Von I intermittierend und gleichzeitig von II kontinuierlich	Zunahme des Effektes	keine Zunahme des Effektes
Von I intermittierend und gleichzeitig von I und II kontinuierlich	Effekt	Abnahme des Effektes

verändert. Die in dem vorletzten Falle durch das von der entgegengesetzten Seite eingestrahlte kontinuierliche Licht erzeugte Verstärkung des Effektes ist um so größer, je dünner die Schicht des lichtelektrisch wirksamen Stoffes ist, d. h. je mehr kontinuierlich eingestrahltes Licht an die Stellen kommt, an denen durch das intermittierend einfallende Licht eine Elektronenauslösung stattfindet. Der Verstärkungseffekt tritt deshalb nur an solchen Stoffen auf, die in dünner Schicht noch gut durchsichtig sind, wie z. B. HgS und HgJ_2, dagegen schon

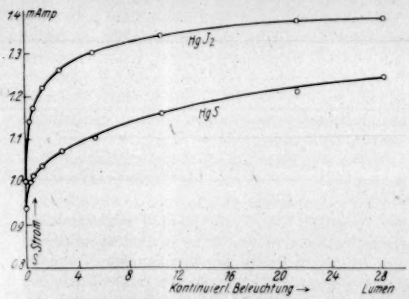


Fig. 6.

nicht mehr bei dem undurchsichtigen grauen Selen, auch wenn es in sehr dünnen Schichten benutzt wird. Die Fig. 6 zeigt den Verstärkungseffekt durch rückseitig eingestrahltes Licht bei den Stoffen HgS und HgJ_2; als Abszisse ist die Intensität des kontinuierlich eingestrahlten Lichtes aufgetragen.

In folgender Weise läßt sich nun auch bei diesen durchsichtigen Stoffen zeigen, daß der Verstärkungseffekt nur eintritt, wenn das kontinuierlich eingestrahlte Licht bis zu der Seite durchdringt, auf der intermittierend eingestrahlt wird. Zu diesem Zweck wurde die Zelle 1 in der Weise abgeändert, daß die lichtelektrisch wirksame Substanz durch eine undurchsichtige Metallfolie oder ein dünnes schwarzes Papier in zwei Teile getrennt wurde. Wurden mit dieser Zelle 2 die analogen Versuche wie mit Zelle 1 angestellt, so ergaben sich die in Spalte 3 der Tabelle I angeführten Resultate. Diese unterscheiden sich nur in den beiden letzten Punkten von den bei Zelle 1 erhaltenen Ergebnissen. Ersetzt man dagegen die die Zelle 2 trennende Metallfolie durch eine durchsichtige Goldschicht, so sind Zelle 1 und 2 in ihrer Wirkung wieder identisch. Der Einfluß des von der Rückseite kontinuierlich eingestrahlten Lichtes tritt demnach nur auf, wenn dieses Licht bis zu den Stellen kommt, an denen durch das intermittierende Licht Elektronen ausgelöst und bewegt werden. In welcher Weise diese Einwirkung erfolgt, möchte ich im Augenblick noch dahingestellt sein lassen, sicher scheinen mir aber die erwähnten Versuche eine ausgesprochene Nichtwirkung des Lichtes auf den lichtelektrischen Effekt zu zeigen.

Führt man die Metallfolie, die bei Zelle 2 die lichtelektrisch wirksame Substanz in zwei Hälften teilt, zu einer besonderen Elektrode, so erhält man eine Zelle mit drei Anschlüssen, durch die verschiedene Möglichkeiten für den Anschluß des Verstärkers gegeben werden. Die Zelle soll von beiden Seiten synchron mit intermittierendem Licht gleicher Unterbrechungsfrequenz und gleicher Intensität bestrahlt werden. Dies geschieht, wie Fig. 7 zeigt, am einfachsten

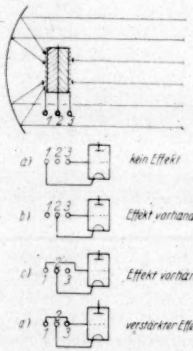


Fig. 7.

durch Benutzung eines Hohlspiegels, der einen Teil des von rechts auf die Zellenvorderseite auffallenden Lichtes auf der Zellenrückseite vereinigt. Durch Verschieben des Spiegels läßt sich die Intensität des rückseitig einfallenden Lichtes variieren. Bei der Schaltung *a* (s. Fig. 7) erhält man dann keinen Effekt. In beiden Zellenhälften treten zwar Elektronenbewegungen auf, die sich aber infolge ihrer entgegengesetzten Richtung bei gleicher Intensität aufheben. Durch die Schaltung *b* bzw. *c* kann die Elektronenbewegung in jeder Zellenhälfte nachgewiesen werden. In Schaltung *d* sind schließlich beide Zellenhälften parallel geschaltet, so daß sich die Elektronenbewegungen zu einem verstärkten Effekt addieren.

Mit Hilfe dieser Doppelzelle läßt sich nun noch zeigen, daß die Elektronenbewegung tatsächlich in Richtung des Lichtes erfolgt. Ersetzt man nämlich in der Doppelzelle in Fig. 7 die linke Hälfte durch eine Selen-Sperrschichtphotozelle mit Vorderwandeffekt, bei der also bei Belichtung die Elektronen aus dem Selen nach der aufgestäubten lichtdurchlässigen Elektrode fließen, d. h. entgegengesetzt der Richtung des einfallenden Lichtes, so erhält man bei der Schaltung *a*, wenn beide Zellenhälften synchron mit derartigen Lichtintensitäten belichtet werden, daß sie einzeln den gleichen Effekt ergeben, einen doppelt so großen Effekt. Dies läßt sich nur dadurch erklären, daß in beiden Zellenhälften eine gleichgerichtete Elektronenbewegung stattfindet, was nur möglich ist, wenn in der rechten Zellenhälfte die Elektronen in Richtung des Lichtes verschoben werden.

Was die Abhängigkeit des Effektes von der Unterbrechungsfrequenz des Lichtes anbetrifft, so sind hier die Messungen noch nicht abgeschlossen. Orientierende Versuche scheinen zu zeigen, daß im Gebiet von 1000 bis 7500 Unterbrechungen pro Sekunde eine merkliche Trägheit noch nicht einsetzt.

Ferner sind z. Zt. noch Untersuchungen im Gange, um die Abhängigkeit des Effektes von der spektralen Verteilung des einfallenden Lichtes genauer zu studieren. Im allgemeinen scheint hier ein Maximum des Effektes an den Stellen der maximalen Absorption des Lichtes in der betreffenden Substanz zu liegen, wie man dies ja wohl auch erwartet. So zeigt das rote HgJ_2 ein Maximum im Grün, das schwarze Ag_2S dagegen scheint im ganzen sichtbaren Gebiet ziemlich gleichmäßig empfindlich zu sein.

Zusammenfassend kann schon jetzt gesagt werden, daß die beschriebene Methode es gestattet, Stoffe in außerordentlich kleinen Mengen auf ihre lichtelektrischen Eigenschaften zu untersuchen und daß die beschriebene Zelle als Photozelle für intermittierende Belichtung recht gut verwendbar ist und es ermöglicht, die lichtelektrisch wirksame Substanz leicht auszuwechseln.

Der Helmholtz-Gesellschaft danke ich für die Überlassung von Anodenbatterien und Meßinstrumenten.

G. Joos und A. Herrmann (Jena), Zur Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Prädissoziation.

Aus einer eingehenden Untersuchung des NO_2-Spektrums, über die in der demnächst erscheinenden Dissertation des einen der Verff. ausführlich berichtet werden wird, sei ein Ergebnis herausgegriffen, welches im Augenblick von einer gewissen prinzipiellen Bedeutung erscheint. Bekanntlich versteht man unter Prädissoziation das von V. Henri entdeckte Unscharfwerden von Bandenlinien, welches an einer mehr oder weniger deutlich ausgeprägten langwelligen Grenze einsetzt. Henri deutete die Erscheinung als einen besonders aufgelockerten Zustand der Molekel und gab ihr die

Bezeichnung Prädissoziation. Für diese Deutung spricht die ebenfalls von Henri gemachte Beobachtung, daß sich die langwellige Grenze mit steigender Temperatur nach langen Wellen verschiebt. Die quantenmechanische Deutung

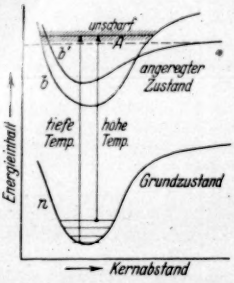


Fig. 1.

ist wesentlich anders: Nach ihr tritt das Unscharfwerden der Terme immer dann ein, wenn ein an sich diskreter Energieterm seinem Betrag nach bereits in das Dissoziationskontinuum einer andern Termfolge fällt. Bei den mehratomigen Molekeln sind dafür besonders zahlreiche Möglichkeiten gegeben, deshalb ist die Erscheinung auch bei diesen am häufigsten zu beobachten. Wenn z. B. die Potentialkurven für zwei verschiedene Schwingungen so verlaufen wie b und b' in Fig. 1, so werden alle oberhalb der Asymptote A gelegenen Terme des Schwingungszustands b unscharf. Die Unschärfe setzt wegen der quantenmechanischen Möglichkeit des Überschreitens von Potentialschwellen sogar schon etwas tiefer ein. Man sieht bei dieser Erklärung nicht ein, wieso eine Temperaturabhängigkeit der Prädissoziationsgrenze herauskommen soll. Deshalb hat Herzberg[1]) auf die Möglichkeit hingewiesen, daß bei dem ungeheuren Linienreichtum dieser Spektren die Verschiebung der Prädissoziationsgrenze nur durch eine Überlagerung neuer von höheren Oszillationsstufen des unteren Elektronenzustands ausgehender Übergänge vorgetäuscht werde. Ein besonders günstiges Objekt, bei dem eine solche Überlagerung wegen der geringen Linienzahl ohne weiteres erkannt werden müßte, stellen nun die auch von Henri aufgenommenen ultravioletten Absorptionsbanden des NO_2 dar. Von diesen Banden läßt die erste (a in Fig. 2) noch die von einem kleinen und zwei großen Trägheitsmomenten stammende doppelte Rotationsstruktur erkennen, während bei der zweiten (b in Fig. 2) die feine Rotationsstruktur bereits verwaschen ist und die folgenden beide keine Struktur mehr erkennen lassen. (Die Aufnahmen sind mit einem Quarzspektrographen der großen Dispersion von 2 $\mathcal{A}E$/mm gemacht). Bei der geringen Wellenlängendifferenz der Banden und dem empfindlichen Kriterium der beiden Feinstrukturen erscheint diese Bande zur Prüfung besonders geeignet. Nun ergaben Aufnahmen im Bereich von -15^0 bis $+500^0$ nicht die geringste Änderung der Schärfe in den einzelnen Banden. Die Registrierkurven sind in Fig. 2 wiedergegeben. Das Temperaturintervall ist dadurch beengt, daß bei tieferen Temperaturen nur N_2O_4 vorhanden ist, während bei noch höheren Temperaturen als 500^0 die Dissoziation praktisch vollständig ist, wodurch auch ungleiche Stärke derselben Linien auf den einzelnen Aufnahmen bedingt ist. Bei hoher Temperatur tritt eine neue, dem NO zugehörige Absorptionsbande bei 2477 $\mathcal{A}E$ auf. Das Fehlen des Temperatureinflusses bei diesem besonders günstigen Objekt spricht also sehr zugunsten der Herzberg'schen Deutung.

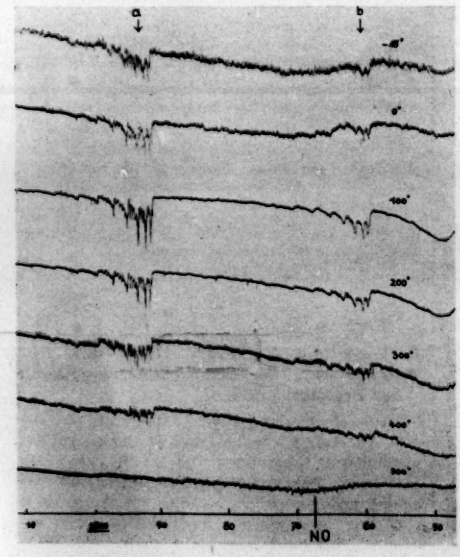


Fig. 2.

1) G. Herzberg, Zeitschr. f. Phys. 61, 6[illegible], 1930.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Messung des Kathodenfalles in Quecksilberdampf-Entladungen.

Von Joachim Kömmnick und Ernst Lübcke.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Siemenswerke.)

Für die Energiebilanz einer Bogenentladung[1]) ist die Kenntnis des sog. Kathodenfalles von Bedeutung, weil sich aus ihm Rückschlüsse auf den Mechanismus der Kathode bzw. des Kathodenfleckes ziehen lassen. Auf den Kathodenfall und die Kathodenbilanz wirken Stromdichte[2]), Verdampfung des Kathodenmaterials[3]) und Wärmeleitung[4]) derart ein, daß sich meist der Kathodenfall nur für bestimmte Versuchsanordnungen angeben läßt. Nachdem die Untersuchungen von Langmuir und Mott-Smith[5]) über Sondenmessungen gezeigt hatten, daß der von Stark und Mitarbeitern[6]) 1905 bestimmte Wert von 5,27 V für den Kathodenfall im Quecksilberdampf-Lichtbogen zu klein war, wurde der Kathodenfall mehrfach zu 10 Volt bestimmt[7]) und häufig dieser Wert gleich der Ionisierungsspannung von 10,4 V gesetzt. Bereits vor längerer Zeit hatte der eine von uns[8]) darauf hingewiesen, daß der Kathodenfall auch niedriger sein könnte. Unsere Messungen sind an einer bestimmten, durch andere Versuche bedingten Anordnung durchgeführt worden. Nach Beendigung der im folgenden mitgeteilten Messungen wurden gleichlaufende Beobachtungen von Lamar und Compton[9]) veröffentlicht. In beiden Fällen wurden die Messungen nach der Methode von Langmuir und Mott-Smith mit beweglichen Sonden ausgeführt. Von uns wurden einige Punkte zur Kontrolle mit einer gemäß den Angaben von Lamar und Compton nachgebauten ebenen Sonde gemessen, so daß die beobachteten Unterschiede nicht durch die Meßmethoden bedingt sind, sondern wahrscheinlich auf solche im Dampfdruck bzw. in der Dampfdichte zurückzuführen wären.

Versuchsanordnung und Meßmethode.

Fig. 1 zeigt die räumliche Anordnung im angegebenen Maßstab. In einem Glasrohr von 12 cm Durchmesser und 60 cm Gesamtlänge

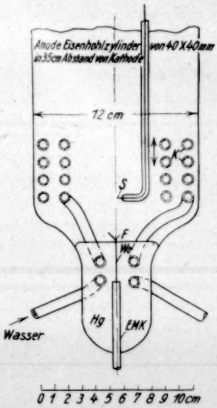


Fig. 1.

befindet sich die Quecksilberkathode *Hg*, welche durch eine Glasspirale *K* wassergekühlt werden kann. In 30 mm Entfernung von der Kathode dient sie gleichzeitig zur Kühlung des Dampfes. Die Stromzuführung erfolgt durch den Einschmelzdraht *EMK*. Der Fleck ist in üblicher Weise mit einem schmalen Wolframblech *Wo* festgehalten und sitzt immer an der durch den Pfeil *F* angezeigten Stelle. Die Sonde *S* ist ein Platindraht von 0,12 mm Ø und etwa 5 mm Länge und kann mit dem Glasrohr von der Kathode bis zu der 35 cm entfernten Anode in der Achse der Entladungsbahn gleichmäßig verschoben werden. Die Anode ist ein Eisenhohlzylinder von 40 mm Ø und 40 mm Höhe. Der Druck der Fremdgase ist $\leq 2 \cdot 10^{-6}$ mm *Hg*

Gemessen wurde nach Erreichung einer ausgeglichenen Bogenentladung der Strom i zur Sonde *S* bei einer gegen die Anode des Quecksilberlichtbogens angelegten Spannung V. Die

1) R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **27**, 22, 1926. — K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1077, 1931, dort weitere Lit.

2) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **11**, 74, 1922.

3) R. Seeliger und H. Wulfhekel, Ann. d. Phys. **87**, 1930. — A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **31**, 509, 1925. — J. v. Issendorff, Physik. Zeitschr. **29**, 857, 1928.

4) W. B. Nottingham, Journ. Franklin Instit. **206**, 1928; **207**, 299, 1929.

5) I. Langmuir und H. Mott-Smith, Gen. El. Rev. 27, 449, 538, 616, 762, 810, 1924. — J. Langmuir und H. Mott-Smith, Phys. Rev. **28**, 727, 1926.

6) J. Stark, T. Retschinsky u. A. Schaposchnikoff, Ann. d. Phys. **18**, 213, 1905.

7) Th. J. Killian, Phys. Rev. **31**, 1122, 1928; **33**, 661, 1929.

8) E. Lübcke, Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 602, 1929.

9) E. S. Lamar u. K. T. Compton, Phys. Rev. 8, 1069, 1931.

gemessenen Werte von i waren im allgemeinen über längere Zeit konstant und gut reproduzierbar. Für die Messungen bei der tiefen Temperatur des Quecksilbers (11° C) ist die Genauigkeit kleiner (etwa 5 Proz.), bei der höheren Temperatur (55° C) erheblich größer (etwa 2 Proz.). Der Dampfdruck p in dem Gefäß wurde aus der Temperatur der kältesten Stelle des Quecksilbers als Sättigungsdruck berechnet. Es war Vorsorge getroffen, daß in dem großen Glasgefäß die Temperatur überall höher war als in der Nähe der Kathode, so daß die Temperatur des Kathodenquecksilbers hierfür als maßgebend angesehen werden kann. Bei Benutzung künstlicher Kühlmittel wurde diese Temperatur gleich der des Kühlwassers gesetzt; sonst wurde die Temperatur mit einem von außen an die Kathode angedrückten Thermometer ermittelt.

Innerhalb des Entladungsgefäßes kann dabei noch ein Gradient der Gasdichte von dem Kathodenfleck aus zur positiven Säule hin bestehen.

In Fig. 2 ist ein Beispiel für eine solche Sondenmessung gegeben. Der Bogen brannte mit Kühlung (11° C, $p = 6 \cdot 10^{-4}$ mm). Der Bogenstrom war $J_B = 10{,}0$ A bei einer Bogenspannung

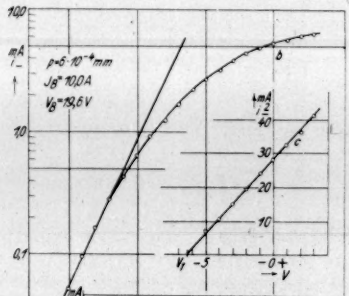


Fig. 2.

von $V_B = 19{,}6$ V. Fig. 2b zeigt in logarithmischem Maßstab die Langmuirsche Sondencharakteristik, den Verlauf des Sondenstromes abzüglich des aus Fig. 2a extrapolierten Anteils der positiven Ionen. Bei Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen entnimmt man aus der Neigung der Geraden:

$$\log i_- = \text{const} + \varepsilon V / k T_e$$

die Elektronentemperatur T_e (i. Beispiel 22000° K). Zur Bestimmung des Raumpotentials wird i_-^2 gegen V aufgetragen (Fig. 2c). Diese Gerade schneidet die Voltachse bei V_1. Dann ergibt sich das Raumpotential zu:

$$V_R = V_B - \left(V_1 - \frac{T_e}{11\,600}\right)$$

(im Beispiel + 15,2 Volt gegen Kathode).

Meßergebnisse.

Auf die oben angegebene Weise sind die Raumpotentiale in der Nähe der Kathode Punkt für Punkt gewonnen worden. Fig. 3 zeigt den Potentialverlauf in der Nähe der Kathode bei verschiedenen Dampfdrucken im Gefäß. Durch die Kühlspirale längs einer Strecke von 45 mm der Querschnitt der Entladungsbahn verkleinert. Vor der Glaswand bildet sich eine positive Raumladung aus, die aber wegen der Trägheit der Quecksilberionen nur wenige Zehntel Millimeter in die Entladungsbahn hineingreift und somit auch den Wandeinfluß auf die Entladung selbst beschränkt. Der Einfluß dieser Querschnittsveränderung soll an anderer Stelle erörtert werden.

Die absolute Größe des Raumpotentials zeigt an den einzelnen Punkten einen durch den Dampfdruck bestimmten Unterschied von einigen Volt. Bestimmt man den Kathodenfall durch Verlängern der Kurve des Raumpotentials bis zum Abstand Null von der Kathode, dann erhält man folgende Werte für den Kathodenfall V_K:

V_K Volt	t^0 C	p mm
11,3	11	$6 \cdot 10^{-4}$
9	55	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$

Es erscheint uns kaum möglich, mit materiellen Sonden noch dichter an die Kathode und das eigentliche Kathodenfallgebiet heranzukommen. Nach den vorliegenden Messungen erscheint es notwendig, für den Kathodenfall in Gasentladungen die Gasdichte anzugeben, zum mindesten eine Temperaturangabe zu machen. Dies ist leider auch in einer nach dem Abschluß dieser Messungen bekanntgewordenen Arbeit von Lamar und Compton[1]) nicht geschehen. Dort wird ein Kathodenfall von 10,0 V angegeben. Dies würde der Größenordnung nach einer Hg-Temperatur von 25° C ($p = 2 \cdot 10^{-3}$ mm) entsprechen. Zum Anschluß an diese Messungen haben wir mit einer in gleicher Weise, wie von den Verf. beschrieben,

1) E. S. Lamar u. K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1069, 1931.

hergestellten ebenen Sonde (Wolframstift von 2 mm Ø, gänzlich in Duranglas eingeschmolzen und plangeschliffen) einige Messungen durchgeführt. Die Resultate sind in den Fig. 3 und 4 durch × für die niedrige Temperatur eingetragen. Sie decken sich mit den Meßwerten, welche mit der Zylindersonde erhalten wurden, weitgehend, so daß die Abweichungen zwischen

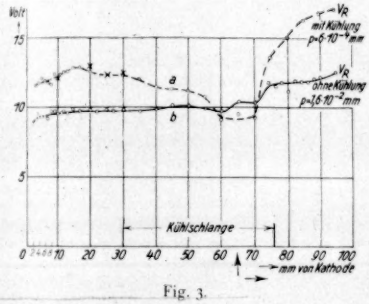


Fig. 3.

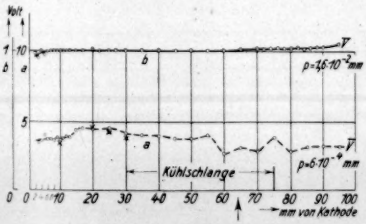


Fig. 4.

den Ergebnissen unserer Messungen und denen von Lamar und Compton nicht auf die Meßmethode zurückzuführen sind, sondern auf Unterschiede in der Quecksilberdampf-Entladung selbst. Diese Unterschiede können einmal in einer verschiedenen Einstellung des Dampfdruckes, einer Abweichung des Dampfdichte-Gradienten und einer verschieden großen Oberfläche des Kathodenquecksilbers liegen. Bei der Versuchsanordnung von Lamar und Compton erfüllt der Kathodenfleck praktisch die gesamte Kathodenoberfläche, während er bei unserer Versuchsanordnung in einer ausgedehnten Ebene sitzt. Das letztere scheint nicht von ausschlaggebender Bedeutung zu sein, vielmehr scheint der Einfluß des Dampfdruckes bzw. der Dampfdichte vorzuherrschen.

Die Elektronentemperatur ist in Fig. 4 als Voltgeschwindigkeit $\overline{V} = \frac{T_e}{7733}$ angegeben. Man erhält bei geringerem Druck eine etwa 4mal so große Elektronengeschwindigkeit als bei höherem. Für den höheren Druck ist der zehnfache Maßstab wie für den niedrigeren gewählt worden, um die Genauigkeit der Meßpunkte gut hervortreten zu lassen. Die mittlere Elektronengeschwindigkeit liegt hier bei ungefähr 1 V. Die mit der obengenannten ebenen Sonde bestimmten Elektronentemperaturen (dargestellt durch ×) liegen ganz im Bereich der übrigen Meßwerte.

Die Anzahl N der Elektronen pro cm³ läßt sich nach der Langmuirschen Theorie auch berechnen. Im Raumpotential nimmt die Sonde den Strom $i = F \cdot j$ auf, wenn F die Sondenoberfläche und j die ungerichtete Elektronenstromdichte bedeuten. Die Stromdichte ist

$$j = N \cdot \varepsilon \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m}} \ \mathrm{A/cm^2}$$

m = Masse der Elektronen.

Den Verlauf der hiernach berechneten räumlichen Elektronendichte zeigt die Fig. 5. Sie ist in der Nähe der Kathode scheinbar unabhängig vom Dampfdruck und beträgt etwa $5 \cdot 10^{11}$ Elektronen/cm³. Bei niedriger Temperatur nimmt sie mit steigender Entfernung von der Kathode ab, ähnlich den Messungen von Lamar und Compton. Die absoluten Werte stimmen jedoch mit den von diesen angegebenen nicht überein.

Wie bereits frühere Messungen[1]) zeigten, ist die Abhängigkeit der obenangegebenen Werte von der Stärke des gerichteten Stromes, d. h. des Bogenstromes, nicht groß, sicher wesentlich geringer als die Abhängigkeit vom Druck

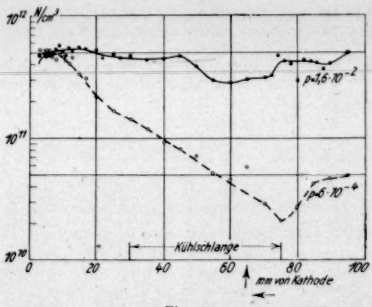


Fig. 5.

und auch wohl von den Dimensionen des Entladungsgefäßes. Zur Erzielung übereinstimmender Beobachtungen ist eine möglichst genaue Angabe dieser Daten erforderlich.

1) E. Lübcke, Zeitschr. f. techn. Physik. **10**, 602, 1929, insbesondere Fig. 9 u. Fig. 11.

Zusammenfassung.

Genaue Messungen mit einer Zylindersonde in der Nähe der Kathode eines Quecksilberdampf-Lichtbogens (bis auf 2 mm Abstand) zeigen eine Abhängigkeit des Raumpotentials und damit auch eine des Kathodenfalles von der Temperatur des Kathodenquecksilbers. Der Kathodenfall wurde hier zwischen 9 und 11,3 V liegend gefunden. Die gefundenen Unterschiede gegen den von Lamar und Compton bestimmten Wert (10 Volt), dürften wahrscheinlich auf Druck- bzw. Dichteunterschiede zurückzuführen sein.

(Eingegangen 2. Januar 1932.)

Zur Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten verdünnter starker Elektrolyte.

Von H. Falkenhagen und E. L. Vernon.

Vor einiger Zeit[1]) konnte gezeigt werden, daß die lockere Bindung zwischen den Ionen eines starken Elektrolyten zu einer Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten führt, welche außerdem noch eine Abhängigkeit von der Frequenz des Wechselfeldes zeigt. Die experimentelle Bearbeitung dieses theoretisch vorhergesagten Effektes ist jüngst begonnen worden[2]). Es scheint daher angezeigt, diesen Effekt einer genaueren Diskussion zu unterziehen und die theoretisch entwickelten Formeln ausführlich zu interpretieren, da es uns daran liegt, den in Zukunft noch auszuführenden Experimentalarbeiten über diesen Effekt behilflich zu sein.

§ 1. Die allgemeinen Formeln für die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und die Interpolationstabelle zur Berechnung jedes beliebigen Beispiels eines einfachen starken Elektrolyten.

Wir führen zunächst die folgenden Bezeichnungen ein.

Bezeichnungen.

z_1, z_2	Wertigkeiten der Ionen 1 und 2 (Dabei ist $z_i > 0$).
ν_1, ν_2	Zerfallszahlen der entsprechenden Ionen einer Molekel.
l_1, l_2	Ionenäquivalentleitfähigkeiten der Ionen der Sorte 1 und 2.
$\Lambda_\infty^* = l_1 + l_2$	Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung.
D_0	Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.
D_ω	Dielektrizitätskonstante der Lösung bei der Frequenz ω des Wechselfeldes.
ω	Kreisfrequenz des Wechselfeldes.
γ	Molare Konzentration in Mol pro Liter Lösung.
γ^*	Äquivalentkonzentration in Äquivalent pro Liter.
$1/\varkappa$	Dicke der Ionenwolke.
Θ	Relaxationszeit der Ionenwolke.
T	Absolute Temperatur.
$k = 1{,}37 \times 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$	Boltzmannsche Konstante.

Die früher entwickelte Formel für den Dielektrizitätskonstantenüberschuß $D_\omega - D_0$ können wir unter Benutzung der soeben zusammengestellten Bezeichnungen auf die Form bringen

$$D_\omega - D_0 = \frac{1{,}97 \times 10^5 \, z_1 z_2 \, |\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2| \, \gamma}{T \sqrt{D_0 T} \, \omega \Theta \left| \left(1 - \frac{1}{q}\right)^2 + \omega^2 \Theta^2 \right|} \left| \bar{Q}\left(1 - \frac{1}{q}\right) - \omega\Theta\left(\bar{R} - \frac{1}{\sqrt{q}}\right) \right|. \tag{1}$$

Hierin sind die Relaxationszeit Θ und die Größen q, $\frac{1}{\varkappa}$, $\bar{R}$ und $\bar{Q}$ gegeben durch

$$\Theta = \frac{z_1 z_2}{z_2 l_1 + z_1 l_2} \frac{15{,}3 \times 10^{-8}}{k T q \varkappa^2} \text{ sec}; \quad q = \frac{z_1 z_2}{z_1 + z_2} \frac{l_1 + l_2}{z_2 l_1 + z_1 l_2}$$

$$\bar{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \omega^2\Theta^2} + 1} \quad ; \quad \bar{Q} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \omega^2\Theta^2} - 1} \tag{2}$$

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{2{,}81 \times 10^{-10}}{\sqrt{\gamma}} \sqrt{\frac{D_0 T}{\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2}} \text{ cm}.$$

1) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401, 1928.
2) W. Orthmann, Ann. d. Phys. [5] **9**, 537, 1931 und besonders M. Wien, Ann. d. Phys. **11**, 429, 1931.

Speziell im stationären Falle also für $\omega = 0$ wird der Dielektrizitätskonstantenüberschuß

$$D_{\omega=0} - D_0 = \frac{1{,}97 \times 10^5 z_1 z_2 \sqrt{\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2}}{T \sqrt{D_0 T}\, 2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{q}}\right)^2} \sqrt{q}\, \sqrt{\gamma}. \qquad (3)$$

Unter Einführung der Äquivalentkonzentration γ^* können wir hierfür auch setzen

$$D_{\omega=0} - D_0 = \frac{1{,}97 \times 10^5 z_1 z_2 \sqrt{z_1 + z_2}}{T \sqrt{D_0 T}\, 2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{q}}\right)^2} \sqrt{q \gamma^*}, \qquad (4)$$

da ja

$$\nu_1 z_1 \gamma = \nu_2 z_2 \gamma = \gamma^* \qquad (5)$$

ist. Die Formel (3) für den stationären Fall ist leicht für jeden beliebigen einfachen Elektrolyten zu verwenden[1]). Hingegen ist es für die Diskussion der Dispersion der Dielektrizitätskonstanten notwendig, sich für $\frac{D_\omega - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$ eine Interpolationstabelle herzustellen, welche verschiedenen Werten von $\omega\Theta$ und q solche von $\frac{D_\omega - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$ zuordnet. Diese Tabelle ist nach den früher angegebenen Formeln auf Seite (218) zunächst berechnet und in Tabelle I wiedergegeben. Sie ermöglicht es sofort, die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten für jeden beliebigen einfachen Elektrolyten zu diskutieren, wenn man noch für $D_{\omega=0} - D_0$ die Formel (3 bzw. 4) heranzieht. Wir wollen im folgenden einige spezielle Beispiele diskutieren.

§ 2. Diskussion spezieller Beispiele.

Als Werte für die Ionenäquivalentleitfähigkeiten und die Dielektrizitätskonstanten des reinen Lösungsmittels sind die in der früheren Arbeit[2]) zugrunde gelegten Werte auch hier benutzt.

Tabelle I.

$\omega\Theta$	$q = 1{,}0$	$q = 0{,}75$	$q = 0{,}5$	$q = 0{,}45$	$q = 0{,}40$	$q = 0{,}35$	$q = 0{,}30$
0	1	1	1	1	1	1	1
0,1	0,992	0,996	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
0,2	0,988	0,988	0,989	0,989	0,989	0,9895	0,990
0,35	0,966	0,974	0,974	0,974	0,974	0,975	0,975
0,5	0,931	0,935	0,940	0,941	0,943	0,944	0,946
0,75	0,863	0,870	0,879	0,882	0,885	0,887	0,890
1,0	0,789	0,799	0,813	0,816	0,820	0,824	0,830
1,25	0,718	0,731	0,748	0,752	0,757	0,763	0,768
1,5	0,662	0,668	0,689	0,694	0,700	0,706	0,713
2	0,544	0,561	0,585	0,591	0,598	0,605	0,615
2,5	0,459	0,477	0,502	0,510	0,517	0,525	0,535
3	0,393	0,411	0,437	0,444	0,452	0,460	0,471
4	0,300	0,317	0,342	0,349	0,356	0,365	0,375
6	0,196	0,209	0,231	0,237	0,244	0,251	0,261
8	0,1411	0,1524	0,1703	0,1753	0,1811	0,1877	0,1957
10	0,1080	0,1175	0,1326	0,1369	0,1419	0,1477	0,1546
15	0,0651	0,0716	0,0822	0,0853	0,0889	0,0931	0,0983
20	0,0448	0,0496	0,0576	0,0600	0,0627	0,0660	0,0700
25	0,0334	0,0371	0,0434	0,0453	0,0475	0,0501	0,0533
30	0,0261	0,0292	0,0343	0,0358	0,0376	0,0398	0,0425
35	0,0212	0,0237	0,0280	0,0293	0,0316	0,0327	0,0350
40	0,01764	0,01979	0,0235	0,0246	0,0259	0,0275	0,0295
45	0,0150	0,01686	0,0201	0,0210	0,0222	0,0236	0,0253
50	0,01296	0,01459	0,01741	0,01826	0,0193	0,0205	0,0220
75	0,00735	0,00832	0,01001	0,01053	0,01114	0,01190	0,01284
100	0,00489	0,00555	0,00672	0,00707	0,00750	0,00803	0,00869
150	0,00273	0,00312	0,00380	0,00401	0,00426	0,00457	0,00497
200	0,001805	0,00206	0,00252	0,00267	0,00284	0,00302	0,00332
300	0,000999	0,001148	0,001411	0,001493	0,001592	0,001714	0,001870
400	0,000475	0,000545	0,000674	0,000713	0,000762	0,000822	0,000899
500	0,000289	0,000333	0,000413	0,000437	0,000467	0,000505	0,000553
1000	0,0001710	0,0001971	0,000245	0,000259	0,000278	0,000300	0,000329
5000	0,0000157	0,00001814	0,0000227	0,0000241	0,0000258	0,0000280	0,0000308
10000	0,00000558	0,00000646	0,00000808	0,00000859	0,00000922	0,00000999	0,0000110

[1]) Näheres s. in Paragraph 2 unter a.
[2]) Siehe P. Debye und H. Falkenhagen l. c.

Tabelle II.

t^0 C	0°	18°	25°	50°	75°	100°
D_0 (H_2O)	88,2	81,3	78,8	69,6	62,2	55,3
l_K	40,6	64,4	74,8	115	159	198
l_{Cl}	41,3	65,5	76,3	116	160	208
$\Theta \times 10^{10} \times \gamma$	0,952	0,554	0,461	0,268	0,172	0,120
$\varkappa^2 \times 10^{-14} \times \gamma^{-1}$	10,51	10,7	10,78	11,21	11,70	12,27

a) Stationärer Fall.

Für den stationären Fall ergibt sich nach (3) für die in Wasser von 18° C gelösten Elektrolyte von KCl, $MgCl_2$, $LaCl_3$, $MgSO_4$

$$D_{\omega=0} - D_0 = 3{,}79\sqrt{\gamma} \text{ (für } KCl),$$
$$D_{\omega=0} - D_0 = 10{,}9\sqrt{\gamma} \text{ („ } MgCl_2),$$
$$D_{\omega=0} - D_0 = 13{,}8\sqrt{\gamma} \text{ („ } LaCl_3),$$
$$D_{\omega=0} - D_0 = 30{,}3\sqrt{\gamma} \text{ („ } MgSO_4).$$

In Fig. 1 ist dieses Wurzelgesetz der Konzentration für den Dielektrizitätskonstantenüberschuß für die genannten Beispiele bezeichnet.

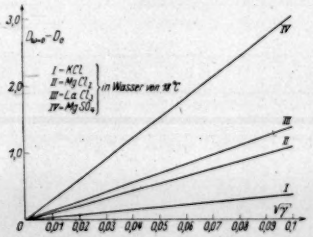


Fig. 1.

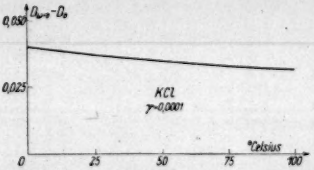


Fig. 2.

Als weiteres Beispiel ist die Temperaturabhängigkeit von $D_{\omega=0} - D_0$ für den Elektrolyten KCl bei der Konzentration $\gamma = 0{,}0001$ untersucht worden. In Fig. 2 ist das Resultat wiedergegeben; dabei sind als Werte der Beweglichkeiten und Dielektrizitätskonstanten die der vorstehenden Tabelle II benutzt worden.

In dieser Tabelle II sind auch noch die Relaxationszeiten der Ionenwolke Θ und das Quadrat der reziproken Dicke der Wolke mit aufgeführt.

b) Abhängigkeit der Dispersion der Dielektrizitätskonstanten von der Konzentration, der Temperatur, der Wertigkeit und dem Lösungsmittel.

Wir untersuchen zunächst den Einfluß der Konzentration auf die Dispersionserscheinung der Dielektrizitätskonstanten. Als Beispiel wählen wir zuerst KCl in Wasser von 18° C. In Fig. 3 ist der Quotient $\frac{D_\omega - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge l' für die drei

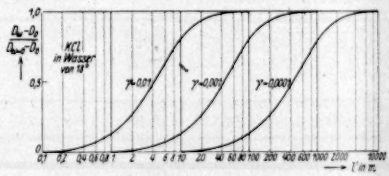


Fig. 3.

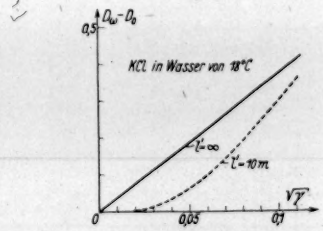


Fig. 4.

Konzentrationen $\gamma = 0{,}01$; $0{,}001$; $0{,}0001$ wiedergegeben. Die Verlagerung der Dispersionskurven nach kürzeren Wellenlängen mit zunehmender Konzentration hängt damit zusammen, daß die Relaxationszeiten der Ionenwolke nach (2) mit wachsender Konzentration immer mehr und mehr abnehmen. In Fig. 4 ist der Dielektrizitätskonstantenüberschuß $D_\omega - D_0$ für den Elektrolyten KCl in Wasser von 18° C einmal für den stationären Fall $l' = \infty$ und zweitens für die Wellenlänge $l' = 10$ m in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration gezeichnet worden. Man erkennt, daß die Kurven für $D_\omega - D_0$ sich mit wachsender

Wellenlänge immer mehr und mehr der Abszissenachse nähern (vgl. die schematische Fig. 5).

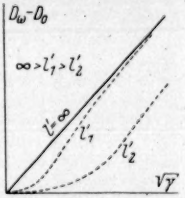


Fig. 5.

Entsprechend ist in den folgenden Figuren 6, 7 und 8 der Einfluß der Temperatur, der Wertigkeit und der Dielektrizitätskonstanten auf die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten unter-

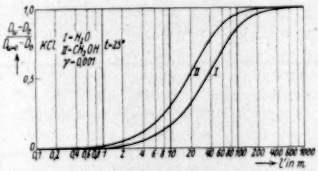


Fig. 6.

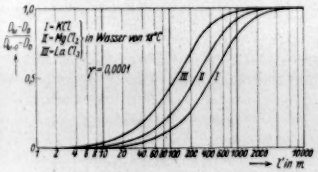


Fig. 7.

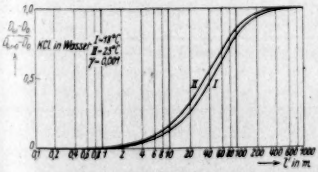


Fig. 8.

suchi worden. Dabei ist für die Dielektrizitätskonstante des Methylalkohols bei 25° der Wert $D_0 = 30$ benutzt, dem eine Relaxationszeit von $\frac{0{,}245 \times 10^{-10}}{\gamma'}$ und das reziproke Quadrat der Ionenwolkendicke $\varkappa^2 = \frac{28{,}3 \times 10^{-14}}{\gamma}$ entspricht.

Die Ionenäquivalentleitfähigkeiten sind einer Arbeit von Hartley und Raikes[1]) entnommen.

Zusammenfassung.

In der vorstehenden Arbeit ist die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einfacher starker Elektrolyte diskutiert worden; es wurde eine Interpolationstabelle berechnet, welche es gestattet, sofort für jedes beliebige Beispiel das Dispersionsphänomen quantitativ zu übersehen. Eine Reihe von Beispielen ist untersucht worden.

1) H. Hartley u. H. R. Raikes, Transact. Faraday Soc, April 1927.

Köln, Universität und Madison, University of Wisconsin U.S.A., Department of Physical Chemistry.

(Eingegangen 6. Januar 1932.)

Eine lichtstarke Apparatur zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren und von Ramanspektren.

Von Felix Almasy.

Die Fluoreszenzspektren der Dämpfe organischer Substanzen sind bei kleinen Dampfdrucken sehr lichtschwach und es gelingt nicht leicht, Aufnahmen mit Spektrographen von

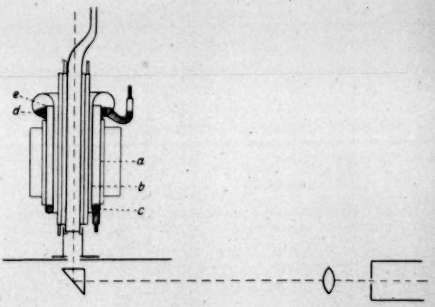


Fig. 1.

größerer Dispersion zu erzielen. So nahmen Pringsheim und Reimann[1]) das Fluoreszenzspektrum des Benzoldampfes bei Dampfdrucken < 2 mm Hg mit einem Spektrographen von

1) Zeitschr. f. Phys. **29**, 115, 1924 und Ann. d. Phys. **80**, 47, 1926.

geringer Dispersion auf und erreichten dementsprechend eine verhältnismäßig rohe Messung dieses interessanten Spektrums.

Die im folgenden beschriebene Apparatur wurde gebaut, um solche lichtschwache Spektra

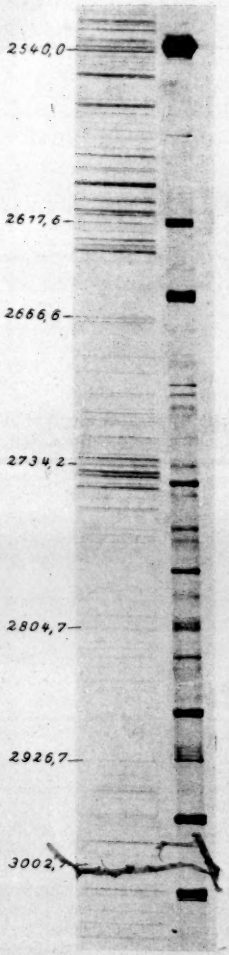


Fig. 2.

mit größeren Spektrographen, z. B. dem Hilgerschen *E* 2 Quarzspektrographen, aufnehmen zu können. Dieselbe Apparatur wird ebenfalls zur Aufnahme von Ramanspektren benutzt, wobei es infolge ihrer großen Lichtstärke möglich ist, mit Spektrographen von großer Dispersion, wie z. B. dem Hilgerschen *E* 1 Quarzspektrographen, zu arbeiten.

Fig. 1 stellt die Anordnung schematisch dar. Als Lichtquelle dient eine aus Quarz gebaute Quecksilberdampflampe, die in der Hauptsache einer Glaslampe nachgebildet ist, welche von Coehn und Becker[1]) vor längerer Zeit für photochemische Zwecke konstruiert wurde. Der Lichtbogen brennt in dem Zylindermantel zwischen den Röhren *a* und *b*. Die Anode ist ein Quecksilberring, der sich am Boden der Lampe (bei *c*) befindet und dem durch einen Invarschliff der Strom zugeführt wird. Als Kathode dient ein Ring von Quecksilber an der mit *d* bezeichneten Stelle. Die Figur läßt die Anordnung der Stromableitung leicht erkennen. Infolge starker Kondensation von Quecksilberdampf bei *d* steigt hier das Quecksilberniveau bei längerem Betrieb der Lampe bis zum Rand des Überlaufsteges *e*, worauf weiterhin kondensiertes Quecksilber zur Anode herabtropft. Die Höhe der Lampe beträgt 19 cm, ihre lichte Weite 5 cm. Bei 60 Volt Netzspannung kann die Stromstärke zwischen 6 und 15 Ampere variiert werden. Der Bogen geht von dem auf der Kathodenoberfläche kreisenden Brennfleck aus, verbreitert sich rasch gegen unten und erfüllt dann etwa $^3/_4$ des Lampenumfanges. Die Lampe brannte bisher über 900 Stunden und funktionierte stets gut. Ein Woodsches Rohr mit Doppelmantel, welches aus klarem geschmolzenen Quarz hergestellt ist, wird in der Lampe angebracht. Die Anordnung ist aus der Figur ersichtlich. Der zentrale Teil des Rohres ist 27 cm lang und hat eine lichte Weite von 2,4 cm. An seinem unteren Ende ist ein planparalleles Fenster angeschmolzen. Der obere Teil des Rohres ist in der bekannten Weise geformt und von außen mit Mattlack geschwärzt. Von den zwei Mänteln des Rohres nimmt der innere die Flüssigkeiten auf, welche zur Filterung des Quecksilberlichtes benutzt werden, während der äußere Mantel als Durchflußkühler dient. Lampe samt Rohr sind an einer präzis gearbeiteten Kippvorrichtung befestigt, welche die Zündung der Lampe unter Erhaltung der Justierung gestattet. Anfängliche Versuche, die Lampe mit hochgespanntem Wechselstrom (unter Benutzung einer Innen- und einer Außenelektrode) zu zünden, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Damit kein falsches Licht auf den Spektrographenspalt gelangt, steht die Lampe in einem Schwarzblechkasten. Ein gut aus-

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 88, 1910.

geblendetes Bündel von Licht aus dem Inneren des Woodschen Rohres gelangt durch eine Öffnung im Boden dieses Kastens und wird mit Hilfe eines rechtwinkligen Quarzprismas und einer Quarzlinse ($f = 16$ cm) auf dem Spalt des Spektrographen konzentriert. Die Lampe ist zur Erhöhung der Lichtausnutzung von einem zylindrischen Mantel aus poliertem Zinnblech umgeben. Zur Kühlung der Lampe werden sechs radial an den Mantel angesetzte Blechrippen vom Luftzug eines Ventilators bestrichen.

Auf Fig. 2 ist das Fluoreszenzspektrum von Benzoldampf von 0,9 mm *Hg* Druck dargestellt, welches mit dem Hilgerschen *E* 2 Spektrographen und dieser Apparatur erhalten wurde. Die Expositionszeit betrug bei 0,01 mm Spaltbreite 5 Stunden[1]).

Fig. 3 zeigt eine in 7 Banden aufgelöste Bandengruppe aus dem Ramanspektrum von

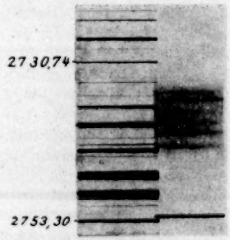


Fig. 3.

Hexan. Die Aufnahme wurde mit dem Hilgerschen *E* 1 Spektrographen in 5 Stunden erhalten[2]).

Herrn Prof. A. Krupski danke ich für die Bereitstellung der Mittel zum Bau dieser Apparatur und für die Aufforderung zu ausgedehnten Untersuchungen über den Ramaneffekt. Herrn Prof. v. Halban danke ich für die Erlaubnis zur Benutzung der Quarzspektrographen seines Institutes.

Zürich, Physikalisch chemisches Institut der Universität. Institut für interne Veterinär-Medizin der Universität.

[1]) Eine Arbeit über das Fluoreszenzspektrum des Benzoldampfes wird in Gemeinschaft mit C. Schapiro demnächst veröffentlicht werden.

[2]) Die Vergrößerung verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Prof. V. Henri.

(Eingegangen 6. Januar 1932.)

Hochfrequenzleitfähigkeit von Elektrolyten auf kalorimetrischem Wege.

Von Alexander Deubner.

Wir können die bisher verwandten Methoden zur Bestimmung der Hochfrequenzleitfähigkeit von Elektrolytlösungen in zwei große Gruppen einteilen: solche, die spezifisch auf Hochfrequenz zugeschnitten sind und solche, die sich auch bei Niederfrequenz verwenden lassen. Zu den ersteren gehören die Dämpfungsmethoden (1) (2) (3) (4) und die von ihnen abgeleiteten (5) sowie die kalorimetrische Methode in der Form, wie sie Justi (6) verwendet hat. Auch die kürzlich zu solchen Messungen benutzte Barettermethode von M. Wien (7) zählt dazu. Zur zweiten Gruppe gehört vor allem die Nernstbrücke (8) und die kalorimetrischen Methoden, die im folgenden beschrieben sind.

Theoretisch interessieren vor allem die kleinen Konzentrationen, die sich bereits mit ziemlich langen Wellen untersuchen lassen. Hier sind vorzugsweise mittels der Kondensatormethoden der ersten Gruppe (1) (2) (5) die Differenzeffekte zwei-zweiwertiger Salze gegen *KCl* genauer untersucht worden und haben übereinstimmend ergeben, daß der Kurvenverlauf der Debye-Falkenhagenschen Relaxationseffekte (9) im wesentlichen richtig gefunden wird; doch zeigen sich deutliche systematische Abweichungen, deren Größe in diesem Gebiet mit zunehmender Konzentration zunächst zu wachsen scheint, wenn die Periodendauer der Schwingung zugleich etwa in demselben Verhältnis zur Relaxationszeit bleibt ($\omega\,\Theta \sim 1$—2). Bei den höheren von Zahn (3) (4) untersuchten Konzentrationen werden im Hauptkonzentrationsbereich innerhalb der Fehler die theoretischen Werte für die Effekte gefunden. Auch die vorher genannten Arbeiten lassen eine Wiederabnahme der Abweichungen nach größeren Konzentrationen erkennen, desgleichen besonders deutlich die Arbeit von Wien (7).

Die Tatsache, daß gerade die kleinen Konzentrationen merklich zu kleine Effekte liefern, ist namentlich Ursache für die Inangriffnahme der folgenden Untersuchung gewesen. Bei ihnen handelt es sich darum, die Wärmeentwicklung in einem Elektrolytwiderstand zur Bestimmung der Leitfähigkeit heranzuziehen. Man kann sich dazu die verschiedensten Anordnungen ausdenken; im Prinzip fallen sie alle unter zwei Methodengruppen: 1. ballistische, bei denen die Temperaturerhöhung für ein in kurzer Zeit appliziertes $\int E^2\,dt$ gemessen wird, und 2. stationäre, bei denen unter konstanter Abkühlung von außen die durch eine konstante Spannung hervorgerufene dauernde Temperatur-

erhöhung bestimmt wird. Die von diesen beiden Prinzipien abzuleitenden Methoden unterscheiden sich im wesentlichen durch die Art, wie die Spannung gemessen wird.

In der letzten Zeit wurden nun einige dieser Möglichkeiten durchprobiert, um diejenige zu finden, welche die besten Resultate liefert. Dabei wurde von allen Methoden abgesehen, die Störungen elektrischer Art durch Einbringen von Thermoelementen oder Widerstandsthermometern in den Elektrolyten bedingen konnten; die Temperaturbestimmung geschah vielmehr stets so, daß das Elektrolytgefäß geschlossen und mittels einer angesetzten Kapillaren zum Thermometer ausgebildet wurde (Fig. 1). Die Füllung dieser Gefäße geschieht

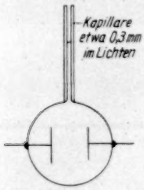


Fig. 1.

in einfacher Weise an der Wasserstrahlpumpe. (Hähne, die die Füllung sehr erleichtert hätten, wurden aus andern leicht ersichtlichen Gründen vermieden.) Wir nennen das Gefäß „Elektrolytthermometer" und kürzen es im folgenden „El.-Th." ab.

Die einzelnen untersuchten Fälle seien im folgenden kurz angegeben.

1. ballistische Methode. $\int E^2\,dt$ gemessen durch ein Elektrometer von 2 Minuten Schwingungsdauer und kleiner Kapazität. Die Steighöhe im El.Th. ist proportional dem ballistischen Ausschlag des Elektrometers.

2. ballistische Methode. Das Elektrometer wird ersetzt durch ein zweites El.Th. kleinerer Kapazität, das mit einem zum Vergleich dienenden ein-einwertigen Elektrolyten mit zu vernachlässigendem Effekt gefüllt wird.

Diese beiden Methoden sind vor allem den Schwankungen der Zimmertemperatur sehr unterworfen. Die Spannung liegt zwar nur je 1—2 sec an der Anordnung; der höchst erreichte Stand des Meniskus in der bzw. den Kapillaren kann jedoch nicht selbst abgelesen werden, weil der Meniskus sofort nach Abschalten der Spannung sehr plötzlich fällt; er muß vielmehr aus einer Abkühlungskurve abgeleitet werden, was einen merklichen Einfluß von Änderungen der Zimmertemperatur bedingt. Immerhin kann eine Genauigkeit von etwa $^1/_2$ Proz. erreicht werden, was für manche Untersuchungen wohl genügt, und namentlich die zweite Anordnung ist sehr einfach. Bei der ersten kommt noch die große Schwierigkeit hinzu, die Ruhelage des sehr langsam schwingenden Elektrometers genügend konstant zu halten[1]).

1. stationäre Methode. Der Gesamtausschlag des El.Th. braucht nur annähernd bekannt zu sein. Die Spannung wird mit einem Gegentakt-Röhrenvoltmeter (von 1 cm Kapazität) konstant gehalten, das mit 2 cm langen Leitungen an das El.Th. geschlossen ist. Hiermit kann man die Spannung bis zu einer Frequenz von $3 \cdot 10^7$ Hertz auf $^1/_{10}$ Promille richtig messen. Das El.Th. sitzt in einem auf $0{,}001^0$ regulierenden Ölthermostaten. Gemessen wird mit einem Mikroskop der Unterschied in der Steighöhe bei Hoch- und Niederfrequenz. Störend wirkt hier, daß bei Spannungsschwankungen das El.Th. und das Röhrenvoltmeter sich nicht mit gleicher Phase bewegen, wie man leicht überlegt.

2. stationäre Methode. Zwei parallel geschaltete El.Th. in demselben Thermostaten. Hier ändern sich also bei Spannungsschwankungen die beiden abzulesenden Größen „gleichphasig". Beide Menisken werden mit je einem Mikroskop abgelesen; die Stellung des einen wird konstant gehalten, die Änderung des andern bei Umschaltung von Niederfrequenz auf Hochfrequenz gemessen. Diese Methode wird im nächsten Abschnitt etwas ausführlicher beschrieben.

Eine fünfte Methode, die ohne El.Th. arbeitet, wird gegen Ende dieser Arbeit noch kurz erwähnt.

Die stationäre Methode mit zwei Elektrolytthermometern.

Prinzip: (Fig. 2) Die beiden mittels kurzer Verbindungen parallelgeschalteten El.Th. liegen

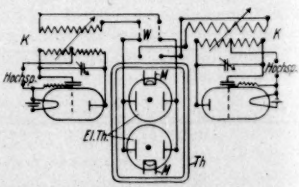


Fig. 2.

während einer vollständigen Meßreihe dauernd an derselben Wechselspannung, die von zwei

1) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen hat J. Malsch das El.Th. in Parallelschaltung mit einem Fadenelektrometer zu Messungen der Hochfrequenzleitfähigkeit (anomalen Absorption) von Dipolflüssigkeiten verwendet.

Röhrensendern geliefert wird; diese können mittels einer Wippe abwechselnd an die Apparatur gelegt werden. Die auf diese Weise erzeugte Wärme wird von einem Ölthermostaten in konstanter Weise abgeführt. Der Stand der beiden El.Th. wird mit je einem Mikroskop beobachtet. Dann steht ein mit einem höherwertigen Elektrolyten gefülltes El.Th. bei Hochfrequenz höher als bei Niederfrequenz, wenn das mit ein-einwertiger Lösung gefüllte Nachbargefäß bei beiden Frequenzen auf demselben Stand gehalten wird.

Einzelheiten der Apparatur.

Der Thermostat *Th* war ein mit 4 l hellem, leichtflüssigem Transformatorenöl gefülltes Akkumulatorenglas. Die Angabe, daß er auf (mindestens) $0{,}001^0$ konstant hält, ist so gemeint, daß ein an beliebiger Stelle eingetauchtes, in $0{,}01^0$ geteiltes Beckmannthermometer keine Schwankungen erkennen läßt. Diese Konstanz wurde wohl im wesentlichen dadurch erreicht, daß das (von einem Xylolthermometer gesteuerte) Relais nicht den ganzen Heizstrom, sondern nur einen kleinen Betrag davon ein- und ausschaltete, während der Hauptheizstrom konstant floß; dies ist besonders bei Thermostatentemperaturen wichtig, die stark von der Zimmertemperatur abweichen.

Die beiden Röhrensender, in der bekannten einfachen Senderschaltung mit nur einem Schwingungskreis, lagen mittels je einer variablen Kopplung *K* an der Wippe *W*, die sie abwechselnd an die El.Th. zu legen erlaubte. Der Sender für „Niederfrequenz" arbeitete dauernd auf einer Welle von etwa 500 m (Frequenz $6 \cdot 10^5$ Hertz); diese Frequenz wurde gewählt, um jeglichen Fehler durch Polarisation auszuschließen. Meßbare Dispersionseffekte sind bei dieser Frequenz noch nicht zu erwarten. Die Welle des Senders für Hochfrequenz war variabel und betrug in unseren Versuchen etwa 10—40 m. Die von den Sendern abzugebende Leistung belief sich auf größenordnungsweise 10 Watt.

Die beiden Flüssigkeitsmenisken in den El.-Th. wurden mit je einem Mikroskop *M* beobachtet. Dasjenige, welches auf den konstant zu haltenden Meniskus gerichtet war, hatte eine etwa 100fache Vergrößerung, während das andere, damit bei großen Effekten der Meniskus nicht aus dem Gesichtsfeld verschwand, nur mit 42facher Vergrößerung benutzt werden konnte. (Die Mikroskope standen natürlich nicht, wie in der Figur aus zeichnerischen Gründen, einander gegenüber, sondern parallel dicht nebeneinander.)

Die Messung geht also folgendermaßen vor sich: Sobald der Thermostat konstant arbeitet, wird die Stellung des späteren „variablen" Meniskus vom oberen Ende der Kapillare aus gemessen. Dann wird der Niederfrequenzsender angelegt, bis die Menisken um ein geeignetes Stück gestiegen sind, entsprechend einer Temperatursteigerung von etwa $^1/_2{}^0$. Wegen der veränderten Wärmebilanz muß nun die konstante Hauptheizung des Thermostaten natürlich nachreguliert werden. Ist alles konstant, so werden die Mikroskope zunächst endgültig eingestellt. Paralleles Licht in der Achsenrichtung des Mikroskops war die beste Beleuchtung. Man hält nun mittels der variablen Kopplung den einen Meniskus konstant auf einem bestimmten Teilstrich (da die Sender aus dem Netz betrieben werden, ist an sich die Senderintensität sehr variabel). Der andere Meniskus steht dann innerhalb der natürlichen Schwankungen auch konstant und wird auf dem Okularmikrometer alle Minuten abgelesen. Legt man die Wippe nun auf den Hochfrequenzsender um, so bewegt sich, wenn man den konstanten Meniskus auf seinem Teilstrich festhält, der variable in eine neue Lage, die er je nach Größe der Leitfähigkeitsänderung in 4—8 Minuten erreicht. Läßt man den variablen Meniskus in dieser Weise einige Male auf und ab wandern, so bekommt man bald einen brauchbaren Mittelwert für den Effekt, der sich einfach als Quotient der Differenz der Steighöhen bei Hoch- und Niederfrequenz durch die Gesamtsteighöhe ergibt. Um diese letztere zu erhalten, hat man die nunmehrige Entfernung des Meniskus vom Kapillarende von der vorher gemessenen abzuziehen. Hat man so den Effekt für eine Wellenlänge gemessen, so kann man, während die Wippe auf Niederfrequenz steht, den Hochfrequenzsender auf eine neue Welle umschalten und gleich anschließend mit dieser Welle weiter messen.

Fehlerquellen und Fehlergrenzen.

Zufällige Fehler: Die durch ungenaue Wellenmessung, Konzentrations- und Temperaturbestimmung hervorgerufenen Fehler dürften vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Diese werden in erster Linie bedingt durch die Schwankungen des Thermostaten und durch statistisch schwankende Änderungen der Flüssigkeitsströmung innerhalb des El.Th., die dessen Wärmeausgleich mit dem Thermostaten besorgt. Läge der Fehler nur im Thermostaten, so könnte man durch Vergrößerung des Gesamtausschlags die relative Schwankung herabsetzen; dies gelang aber nicht, vielmehr gab es einen optimalen Gesamtausschlag, bei dem die relativen Schwankungen am kleinsten waren. Ein Versuch durch besondere Formgebung des El.Th. (Kreis-

ring, dessen Achse waagerecht lag und mit der ihr parallelen Achse der Elektrodenanordnung eine waagerechte Ebene bestimmte) eine gleichmäßigere Strömung zu erzielen, brachte keine wesentliche Verbesserung. Der mittlere Gesamtfehler einer einstündigen Messung betrug im Durchschnitt 0,7 Promille; da aber ein Endeffekt sich stets aus zwei Messungen zusammensetzt (s. w. u.), so können wir mit einer Genauigkeit von etwa 1 Promille für das Gesamtergebnis rechnen.

Die mit dem Maßstab gemessene Gesamtsteighöhe kann mit einem Fehler von maximal 2 Proz. behaftet sein; hat also der Effekt die Größe von 2 Proz., so bedeutet das einen relativen Fehler in der Leitfähigkeit von 0,4 Promille; bei kleineren Effekten entsprechend weniger. Das liegt also ganz innerhalb der zufälligen Fehler.

Berücksichtigung der anomalen Dispersion des Glases. Zur Bestimmung des Differenzeffektes zwischen zwei gleichleitenden Salzlösungen müssen (wie immer bei solchen Arbeiten) stets zwei Messungen gemacht werden, um die unerwünschte Wirkung der anomalen Dispersion des Glases (und auch noch andere der Hochfrequenz eigentümliche Störungen) zu eliminieren. Die beiden hier verwandten El.Th. hatten fast gleiche Kapazität und waren möglichst gleich hergestellt. Trotzdem gaben sie bei Füllung mit gleichleitenden *KCl*-Lösungen (0,002 molar) bei einer Welle von 12 m eine Differenz im Verlustwiderstand von 5,5 Promille. Mit abnehmender Frequenz nimmt dieser dielektrische Verlust quadratisch ab, so daß man (bei dieser symmetrischen Anordnung) von etwa 40 m an aufwärts mit einer einfachen Messung auskommen könnte. Bei unsymmetrischen Anordnungen (wenn man z. B. dem einen El.Th. eine sehr kleine Leitkapazität gibt, um einen konzentrierten Elektrolyten hineinfüllen zu können, dessen Effekt theoretisch sehr klein ist), tritt die anomale Dispersion entsprechend bereits bei viel längeren Wellen störend in Erscheinung.

Ergebnisse.

Einige auf die vorstehend beschriebene Weise erhaltene Meßresultate sind in den beiden Kurven der Fig. 3 dargestellt; es sind aufgetragen die Differenzeffekte von $MgSO_4$ gegen gleichleitende *KCl*-Lösungen in Abhängigkeit von der Frequenz, und zwar bei zwei verschiedenen Konzentrationen. Die theoretische Kurve 1 gilt für eine 0,00025 molare $MgSO_4$-Lösung, die zugehörigen Meßpunkte sind als Kreuze angegeben, während Kurve 2, zu der die Kreise als Meßpunkte gehören, für eine 0,001 molare Lösung gilt. Die Kurve für die verdünnte Lösung biegt bereits deutlich zur Sättigung um; bei der höchsten Frequenz ist der Effekt schon 62 Proz. von demjenigen, der bei der Frequenz Unendlich auftritt, während Kurve 2 praktisch noch gerade ist und bei der höchsten Frequenz erst 36 Proz. des Maximaleffektes erreicht hat.

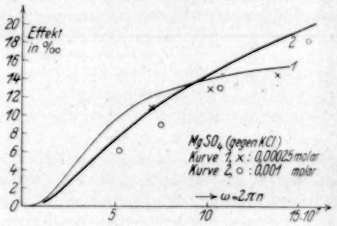


Fig. 3.

Die Meßpunkte folgen dem Gang nach so ausgezeichnet den theoretischen Kurven, daß man ihre Abweichungen davon selbst bei der verdünnten Lösung, wo sie nur 1 Promille beträgt, kaum nur auf Streuung zurückführen wird. Bei der höheren Konzentration ist die Abweichung bereits außerhalb der Meßfehler und beträgt etwa 2 Promille.

Wir haben also als Resultat eine auf ganz neuem Wege erhaltene Bestätigung erstens für die sehr angenäherte Richtigkeit der Überlegungen und Rechnungen von Debye und Falkenhagen (9), zweitens für die bereits auf verschiedenen anderen Wegen festgestellten Abweichungen. Man kann zwar unsere Kurven direkt nicht mit früheren vergleichen; macht man aber einmal eine Probe und vergleicht z. B. die hier bei 35 m Welle und 0,001 molarer Lösung erhaltene Abweichung von der Theorie mit der, die sich unter gleichen Bedingungen aus einer früheren Arbeit des Verfassers ergibt (5), so findet man Übereinstimmung auf wenige Zehntel Promille.

Die Luftthermometer-Nullmethode.

Hat sich somit prinzipiell die kalorimetrische Methode in der eben beschriebenen Form für hochfrequente Widerstandsmessungen durchaus bewährt, so haften ihr doch noch Nachteile versuchstechnischer Natur an. Die erforderliche Genauigkeit wird erst durch ziemliche Häufung von Beobachtungen gewonnen, und die Notwendigkeit, während einer ganzen (vierstündigen) Meßreihe fast ununterbrochen Mikroskopablesungen machen zu müssen, bedeutet eine große Anstrengung für das Auge. Einen Fortschritt in dieser Hinsicht dürfte folgende Anordnung

darstellen, die zum Unterschied von allen bisher erwähnten Methoden keine El.Th. verwendet, sondern Luftthermometer. Fig. 4 zeigt das Prinzip. Zwei gleiche Reagenzgläser R werden in gleicher Weise von dem hohlzylinderförmigen Elektrolytraum umgeben, der an den Enden von ringförmigen Elektroden E begrenzt ist. Die Elektrolyträume werden parallel geschaltet und mit fast gleichleitenden Lösungen gefüllt.

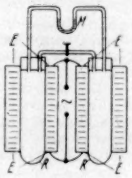


Fig. 4.

Die beiden Innenräume der Reagenzgläser sind mit einem kleinen Differentialmanometer M zu einem Differential-Luftthermometer vereinigt und können außerdem mittels eines Hahnes direkt miteinander verbunden werden. Diese Anordnung wird natürlich ballistisch verwendet; sie befindet sich — abgesehen von dem Manometer — in dem obenbeschriebenen Thermostaten (nur dann steht das Manometer im Nullpunkt ruhig). Das Manometer wird mit einem Mikroskop abgelesen. Die Empfindlichkeit dieser Anordnung ist sehr groß; die Reproduzierbarkeit der Nullausschläge des Manometers war nach den ersten orientierenden Versuchen so, daß man mit einer Genauigkeit der Einzelmessung von 0,5 Promille oder besser wird rechnen dürfen. Im übrigen möchten wir die Mitteilung über diese Anordnung als vorläufig betrachten und uns vorbehalten, in Kürze ausführlicher darüber zu berichten.

Zusammenfassung.

Zwei Methoden werden beschrieben, die es gestatten, den Vergleich der Hochfrequenzleitfähigkeit zweier bei Niederfrequenz gleichleitender Elektrolyte auf kalorimetrischem Wege durchzuführen; die mit der einen Methode mit etwa 1 Promille Genauigkeit erhaltenen Resultate bestätigen die schon früher auf anderen Wegen erhaltenen Ergebnisse. Von der zweiten Methode, über die erst Vorversuche vorliegen, wird kurz das Prinzip angegeben.

Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft danke ich für das gewährte Forschungsstipendium.

Literaturverzeichnis.

1) H. Sack, Physik. Zeitschr. **29**, 627, 1928.
2) H. Brendel, O. Mittelstaedt und H. Sack, Physik. Zeitschr. **30**, 224, 1929.
3) H. Zahn, Zeitschr. f. Phys. **51**, 350, 1928.
4) H. Rieckhoff, Ann. d. Phys. **2**, 577, 1929.
5) A. Deubner, Ann. d. Phys. **5**, 305, 1930.
6) E. Justi, Ann. d. Phys. **2**, 65, 1929.
7) M. Wien, Ann. d. Phys. **11**, 429, 1931.
8) W. Nernst u. F. v. Lerch, Ann. d. Phys. **15**, 836, 1904.
9) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **19**, 401, 1928.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 7. Januar 1932.)

Bemerkung zu den „Hand-Regeln" der Elektrodynamik.

Von W. Kaufmann.

Im Laufe einer langjährigen Lehrtätigkeit ist es mir immer wieder aufgefallen, daß die vielerlei Merkregeln von der Ampereschen Schwimmerregel an bis zu den mancherlei Rechte- und Linke-Hand-Regeln alle an dem Übelstand leiden, daß die Reihenfolge der Zuordnung der Vektoren (Felder, Strom, Bewegung) zu den 3 Fingern als völlig willkürlich meist nicht behalten wird und damit die Regeln ihren Sinn einer Gedächtnishilfe verlieren. Die Reihenfolge verliert aber ihre Willkürlichkeit sofort, wenn man die Worte zu einem sinnhaltigen Satz verbindet. Dies geschieht sehr leicht dadurch, daß man den 3 ersten Fingern der rechten Hand, die senkrecht zueinander ausgestreckt sind, die Hauptworte

$$\frac{1}{\text{Strom}}$$

der beiden folgenden Sätze zuordnet: (Ein) $\frac{1}{\text{Strom}}$ im (magnetischen) $\frac{2}{\text{Feld}}$ gibt (eine) $\frac{3}{\text{Bewegung}}$. (Eine) $\frac{1}{\text{Bewegung}}$ im (magnetischen) $\frac{2}{\text{Feld}}$ gibt (einen) $\frac{3}{\text{Strom}}$.

Königsberg/Pr., Januar 1932.

(Eingegangen 6. Januar 1932.)

BESPRECHUNGEN.

Cl. Schäfer und F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. X. Band der Struktur der Materie in Einzeldarstellungen. VI und 400 S., mit 161 Abb. Berlin 1930. Julius Springer. Geb. RM 26.80.

Während auf den meisten Gebieten der Physik über einen Mangel an zusammenfassender Literatur nicht zu klagen ist, liegen die Verhältnisse für die Ultrarotforschung ganz anders. In deutscher Sprache existieren, neben Handbuchartikeln, keine neueren Darstellungen des Gesamtgebietes; und doch ist gerade das Ultrarot für die moderne Molekül-Forschung von größter Bedeutung. Der Raman-Effekt, von dem es kurz nach seiner Entdeckung schien, als ob er Ultrarot-Messungen ersetzen könne, hat im Gegenteil neue Probleme aufgerollt, und zu neuen Ultrarot-Untersuchungen angeregt. Es ist daher das Erscheinen des vorliegenden X. Bandes der Sammlung „Struktur der Materie", sehr zu begrüßen, um so mehr, als hier das experimentell sehr schwierige Gebiete zwei kompetente Bearbeiter gefunden hat, die an der Entwicklung der Methodik wie der theoretischen Deutung lebhaft selber mitgewirkt haben. Das neue Werk von Schäfer und seinem Mitarbeiter reiht sich ebenbürtig seinen bekannten Lehrbüchern an. Der Stil ist wie dort einfach und klar, die gesamte Anordnung übersichtlich. Alle Angaben sind mit Literaturzitaten belegt.

Im ersten Kapitel werden die experimentellen Methoden, ihre Schwierigkeiten und ihre Vorzüge, eingehend besprochen. Das 2. Kapitel behandelt hauptsächlich den „schwarzen Körper", während das 3. den klassischen Beziehungen zur Maxwellschen Theorie gewidmet ist, ein Gebiet, das zwar in neuerer Zeit etwas in den Hintergrund getreten ist, das aber doch sehr reizvoll und einer eingehenderen Behandlung unbedingt wert ist. Im 4. und 5. Kapitel schließlich werden die allgemeinen Ergebnisse an Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern diskutiert. Hier finden auch die neueren theoretischen Betrachtungen, z. B. über Bandenspektren u. ä. ihren Platz. Der Raman-Effekt, der ja auch nicht in das eigentliche Gebiet der Ultrarotmessungen gehört, ist nicht eingehender behandelt.

Jedem, der sich mit Ultrarot-Messung im allgemeinen oder mit speziellen Ergebnissen befassen will, wird dieses Werk von größtem Nutzen sein.

E. Wigner, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren. 332 S. und 12 Fig. Braunschweig 1931. Friedr. Vieweg und Sohn. RM 27.20, geb. RM 29.60.

In den letzten Jahren ist es gelungen, wesentliche Züge der Spektren komplizierter Atome und Moleküle auf Grund einfacher Symmetriebetrachtungen zu verstehen. Es ist das Verdienst des Verf. vorliegenden Buches, als erster auf die allgemeine, systematische Verwendbarkeit solcher Symmetriebetrachtungen in der Atomphysik hingewiesen zu haben. Er betont mit Recht, „daß die bewußte Ausnutzung elementarer Symmetrieeigenschaften dem physikalischen Gefühl eher entsprechen muß, als die mehr rechnerische Behandlung", welche früher zur Begründung der Theorie der Spektren verwendet worden war. Ob freilich diese physikalische Anschaulichkeit nicht bei der Anwendung des vom Verf. herangezogenen umfangreichen Apparats der Gruppentheorie, dessen Studium das vorliegende Buch dem Physiker erleichtern soll, zum Teil wieder verloren geht, wird jeder Leser je nach seinem Geschmack selbst beurteilen müssen. Das behandelte Gebiet deckt sich teilweise mit dem Inhalt des bekannten Weylschen Buches, doch ist sein Rahmen wesentlich enger gesteckt als dieses. Dieser Umstand erlaubt es dem Verf. auf viele Detailfragen genauer einzugehen, als es bei Weyl möglich war. Das Buch wird jedem gute Dienste leisten, der sich eingehend mit den Grundlagen der gruppentheoretischen Methode, die seither in zahlreichen Arbeiten Anwendung gefunden hat, vertraut machen will.

Die mathematischen Kapitel des Buches beschäftigen sich zunächst mit der Theorie der endlichen Matrizen, geben dann eine kurze Darstellung der Grundgedanken der Gruppentheorie und wenden sich schließlich der eigentlichen Darstellungstheorie zu. Die für die physikalischen Anwendungen wesentlichen Darstellungen der symmetrischen Gruppe und der zwei- und dreidimensionalen Drehungs- und Drehspiegelungsgruppe werden eingehend besprochen. Die Beweisführung ist durchwegs ausführlich und streng durchgeführt. Zahlreiche Beispiele erleichtern dem Physiker das Verständnis abstrakter mathematischer Gedankengänge.

Die physikalischen Grundlagen der Quantenmechanik sind in das Buch aufgenommen worden, soweit dies für die Anwendung der Gruppentheorie auf die Atomspektren notwendig ist. Es werden die Eigenschaften der Schrödinger-Gleichung, die Schrödingersche Störungstheorie, die Transformationstheorie und die Paulische Theorie des Spinelektrons behandelt.

Die gewonnenen gruppentheoretischen Methoden werden dann dazu verwendet, den Entartungsgrad der Terme eines Atoms zu bestimmen, die Termaufspaltung im Stark- und Zeemaneffekt und in der Feinstruktur. Weiter werden die bekannten Auswahl- und Intensitätsregeln für Übergänge durch Dipolstrahlung hergeleitet. Den Schluß des Buches bildet die Slatersche Behandlung des Aufbauprinzips der Atomspektren. Auf die zahlreichen Anwendungen einzugehen, welche die gruppentheoretische Methode bei der Behandlung des Molekülbaus gefunden hat, hat sich der Verf. im Rahmen dieses Buches versagt.

G. Beck.

P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht 1913—1928. (Ergänzungsband zur Zeitschrift für Kristallographie). III u. 818 S., mit 276 Fig. Leipzig, 1931. Akad. Verlagsges. Brosch. RM 45.—, geb. RM 47.—.

Der Zweck und die Anlage des vorliegenden, sukzessive in der Zeitschr. f. Krist. abgedruckten Bandes wird am besten durch die einführenden Worte der Herausgeber selber charakterisiert: Unter dem Titel „Strukturbericht" soll eine Zusammenstellung und kritische Durchsicht aller bisher erschienenen Arbeiten über röntgenmäßige Strukturbestimmung gegeben werden. Die Anordnung geschieht nach der chemischen Formel, zugleich erlaubt eine Zusammenfassung nach Typen einen Überblick über die bekannten Strukturarten und ihre Vertreter. Von den sonstigen erschienenen Strukturzusammenstellungen zeichnet sich die vorliegende dadurch aus, daß die einzelnen Arbeiten

besprochen werden, nicht nur ihr Gesamtergebnis für den Bau der Kristallsorten. Es wird erwartet, daß hierdurch die Sicherheit und Genauigkeit der Bestimmungen, die genaue Art des verwendeten Materials, die Korrektionen, die auf Grund neuerer Erfahrungen an den alten Angaben anzubringen sind und weitere ähnliche Punkte sich besser beurteilen lassen". Die Referate behandeln Arbeiten bis 1928, z. T. auch noch neuere. Die Einteilung geschieht in 3 Hauptteilen: Anorganische Kristalle, Legierungen, Organische Verbindungen. Daran schließt sich ein Nachtrag „1926—1928" und ein ausgezeichnetes, die Übersichtlichkeit sehr förderndes Register an.

Man muß den Herausgebern für diese vollständige und sorgfältige, mühevolle Arbeit Dank wissen. Für jeden, der sich mit Kristallstruktur beschäftigt, wird dieser Band als Nachschlagwerk von unschätzbarem Werte sein. H. Sack.

H. Dingler, Das System. Das philosophisch-rationale Grundproblem und die exakte Methode der Philosophie. Gr.-8°. 133 S. München 1930. E. Reinhardt. RM 5.50, geb. RM 7.80.

Gedanken, die D. in seinen bisherigen Werken in wesentlichen für die Physik und Mathematik ausgeführt hat, verallgemeinert er hier so, daß sie für alle rationale Wissenschaft Geltung haben. Alles wissenschaftliche Verhalten ist ihm Handlung, also nicht ein passives Hinnehmen, sondern ein aktives Handeln. Das Handeln fließt aus einem obersten Ziele, das er als Dauererhaltung der Menschheit bezeichnet. Dieses Ziel bestimmt den Willen. Wille ist für ihn nicht das, was die übliche Psychologie so nennt, sondern das letzte, rein aktive Zentrum in meinem Bewußtsein, eine einfache vorgefundene Fähigkeit. Der Wille will das Ziel und damit auch das Mittel dazu: Das System und alles, was dazu gehört. Unter System ist eine Gedankengemeinschaft verstanden, in der die Gedanken nach den Regeln der logischen Abhängigkeit geordnet sind. Der letzte Geltungsgrund aller Systemsätze ist der Wille. Er ist insofern Grund seiner selbst. Alle Systemsätze sind Handlungsanweisungen. Das ist der Typus alles wissenschaftlichen Denkens und ist die einzige Art, exakt zu philosophieren. Insoweit liefert die Philosophie den Unterbau aller Wissenschaften.

Von hier aus versucht D. die Physik zu verstehen. Was man gewöhnlich System in der Physik nennt, wie das System der mathematischen Physik oder das atomistische System, ist nur vorläufig. Das eigentliche Gesamtsystem der Physik muß anders vorgehen. Das Reale, von dem die Physik ausgeht, ist das Experiment samt den zu seiner Herstellung führenden Handlungen und Grundgedanken. Und nur das kann in der Physik Bestand haben, an das Experimentelles anzuknüpfen vermag. Das Elektron ist nicht das erste, sondern ist das Schlußresultat eines sehr komplizierten Inbegriffs von Prozessen. So kommt D. auf das moderne Problem der Beeinflussung des Messungsresultates durch die Messung und behauptet schließlich ganz allgemein, daß die meisten heutigen Grundlagenprobleme der Physik systemhafter Natur seien. Dabei ist vor allem interessant seine Stellung zum Streit um statistische und nichtstatistische Gesetzmäßigkeit. Nach ihm kann man letzten Endes statistische Interpretationen nur mit Hilfe messender Apparate gewinnen; die Apparate können selber aber nur unter Anwendung nichtstatistischer Gesetze gebaut sein. Um also zu statistischen Gesetzen gelangen zu können, braucht man zuerst nichtstatistische.

In den Ausführungen D.s. im besonderen zur Physik, scheinen einzelne beachtenswerte Gedanken zu stecken. Zu dem Ganzen Stellung zu nehmen, ist an diesem Orte unmöglich. Eine innere Schwierigkeit drängt sich ohne weiteres auf. Warum sollen beim System Diallelen und Scheinbegründungen ausgeschlossen sein? Wenn das nicht reine Willkür ist, dann liegt darin die Anerkennung einer Sphäre, deren Gesetzmäßigkeit über dem System steht. Für das, was bei dem Ganzen übersehen ist, vgl. meine „Einleitung in die Philosophie" (2. Aufl. Berlin 1931).

Aloys Müller.

Flüssige Kristalle und Lebewesen. 170 Referate aus dem Neuen Jahrbuch und Zentralblatt für Mineralogie, Geol. u. Pal. Mit einer Einführung dazu zusammengestellt v. R. Brauns. Mit einem Bildnis v. O. Lehmann. XI u. 111 S. Stuttgart 1931. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Brosch. RM 9.—, geb. RM 10.—.

Wie bereits der Titel angibt, handelt es sich hier um den Abdruck (u. zwar um einen ungeänderten) von Referaten, die über Arbeiten aus dem Gebiet der flüssigen Kristalle im „Neuen Jahrbuch . . ." erschienen sind. Die Referate sind in der Reihenfolge ihrer Veöffentlichung abgedruckt und werden von einem kurzen Bericht über die Entwicklung und Bedeutung des Gebietes eingeleitet. Inhalts- und Autorenregister bilden eine nützliche Ergänzung.

Die Idee, durch eine solche Zusammenstellung von Referaten die Übersicht über die Literatur eines Gebietes zu erleichtern, ist sehr zu begrüßen und ist besonders dort leicht in die Tat umzusetzen, wo es sich um ein so abgeschlossenes Gebiet wie dem vorliegenden handelt.

Zu bedauern ist allerdings, daß sich der Herausgeber nur auf Referate im „Neuen Jahrbuch" beschränkt hat. Dadurch leidet die Vollständigkeit merklich, und gerade einige für den Physiker besonders interessante theoretische und experimentelle Arbeiten (v. Ornstein, Kast u. a.; Arbeiten über elektr. und magn. Verhalten u. ä.) bleiben daher unberücksichtigt. H. Sack.

Gerold v. Gleich, Einsteins Relativitätstheorien und physikalische Wirklichkeit. 8°. 142 S. Leipzig 1930. J. A. Barth. RM 7.50.

Verf. hat in diesem Buche seine seit mehreren Jahren in Zeitschr. f. Phys. und Astr. Nachr. veröffentlichten kritischen Untersuchungen zur Relativitätstheorie in zusammenhängender Darstellung wiedergegeben. Er betont im Vorwort, daß er von allen philosophischen Erörterungen grundsätzlich absehe. Der Philosoph kann natürlich nicht umhin, zu bemerken, daß auch die Ausführungen des Verfassers von bestimmten Grundüberzeugungen über das Wesen der physikalischen Forschung getragen und geleitet sind. Da auch die Überlegungen der Relativitätstheorie auf bestimmten solchen beruhen, so ist klar, daß die letzte Entscheidung in diesen schwierigen Fragen, die entstehen, sobald die Relativitätstheorie mehr als eine momentane mathematische Hilfshypothese sein will, nur auf dem Gebiete der

wissenschaftlichen Methodenforschung und damit auf einem Gebiete, das man als philosophisch bezeichnen kann und traditionell auch als solches bezeichnet, fallen muß. Insofern stehen sich hier 2 methodologische Grundeinstellungen, beide für sich von ihren Vertretern gleich unbewiesen, einander gegenüber. Aber, wenn man nur dies von dem Buche sagen würde, wäre es viel zu wenig. Verf. hat sich eine (übrigens auch schon von anderen verwendete) Methode ausgebildet, welche für die methodologische Behandlung physikalischer Theorien sehr fruchtbar und klärend sein kann. Diese Methode ist ihrem Wesen nach eine implizit axiomatische. Sie untersucht, welche mathematischen Formulierungen in den Annahmen der Theorie genau enthalten sind, wo hier Möglichkeiten der Variation offen bleiben, und umgekehrt, welche Annahmen wiederum durch die Anwendung gewisser mathematischer Operationen stillschweigend eingeführt werden, sowie vielfach die gegenseitige Abhängigkeit oder Unabhängigkeit der Annahmen.

Die Einstellung, welche viele Anhänger der Relativitätstheorie heute haben, kann vielleicht dahin ausgesprochen werden, daß wenn eine glückliche Abfolge von Rechenoperationen zu Endformeln führt, welche durch die „Erfahrung" bestätigt werden, damit das einzige geleistet ist, was überhaupt geleistet werden kann. Von diesem Standpunkt (den ich als „mathematistischen" bezeichnet habe) aus gesehen, sind natürlich Überlegungen wie die des Verf. fast irrelevant. Denn vom mathematistischen Standpunkte aus sind alle Überlegungen, welche zu den Formeln hinleiten, ein mehr zufälliges Hilfsgerüst, das unwichtig wird, wenn die Formeln „bestätigt" sind. Alles was „vor" den Formeln liegt, wird dadurch scheinbar belanglos. Aber diese Auffassung nimmt diese schwierigen Dinge, besonders in den Fundamenten, doch allzu einfach und unproblematisch. Zunächst stellt sie selbst eine völlig unbewiesene und sehr bestreitbare Art von Erkenntnistheorie dar. Sie läßt die Operationen des Experimentes und des mathematischen Ansatzes ganz unerforscht, ohne sich vergewissert zu haben, ob nicht schon in diesem folgenreichen Operationen entscheidende Erkenntniselemente liegen. Es ist daher jede Untersuchung, welche über diesen engen und erkenntnistheoretisch sterilen Mathematismus, wenn auch nur teilweise, hinauszugreifen, und wieder größere Breite und Freiheit in der methodischen Behandlung des Physikalischen zu gewinnen sucht, sehr zu begrüßen. In diesen Bereich gehört aber auch die vorliegende Schrift. Sie ist sachlich im Ton und versucht, reine Tatsachen und Schlüsse zu geben. Es ist zu begrüßen, daß der Verlag diese Zusammenfassung früherer Aufsätze ermöglicht hat. Für jeden, der einen über den Dingen stehenden, und von dogmatischen Bindungen befreiteren Standpunkt in methodischer Hinsicht sucht, ist die Lektüre dieses mit großer Beherrschung der Materie geschriebenen Buches von höchst anregendem Werte.

Hugo Dingler.

R. **Girtler, Einführung in die Mechanik fester elastischer Körper und das zugehörige Versuchswesen (Elastizitäts- und Festigkeitslehre).** Gr.-8°. VIII u. 450 S., m. 182 Abb. Wien 1931. J. Springer. Geb. RM 29.—.

Die reichhaltige, aus Vorlesungen des Verfassers an der T. H. Brünn entstandene Einführung wendet sich an den wissenschaftlich interessierten Ingenieur und den technischen Physiker. Namentlich dem Letzteren kann die Durcharbeitung des gründlich und anregend geschriebenen Werks empfohlen werden. Das Buch zerfällt in zwei Teile: I. Grundlagen der Erfahrung und Theorie (Grundbegriffe, Elastokinematik, Elastostatik, Elastokinetik). II. Näherungstheorien zur Berechnung gerader Stäbe (Statische Beanspruchung, Anwendungen des Arbeitssatzes usw. auf Fach- und Stabwerksträger aus geraden Stäben, Näherungslösungen für einige dynamische Beanspruchungen gerader Stäbe, Dimensionierungsproblem unter statischen und dynamischen Verhältnissen). Etwa ein Viertel des gesamten Umfangs entfällt auf die Behandlung der Erfahrungstatsachen und Materialprüffragen. Die Art, wie diese letzteren Gegenstände eingearbeitet und ausgewählt worden sind, so, daß sie den Gang der theoretischen Entwicklungen nie stören, sondern zur Vertiefung beitragen, verdient Anerkennung. Verfasser hat besonderen Wert darauf gelegt, die Schwierigkeiten zu beleuchten, die sich beim Übergang von der Theorie zur Behandlung technischer Probleme ergeben. Der Leser wird zur Kritik angeregt. Bei den theoretischen Darlegungen werden oft Ausblicke, Hinweise auf vektorielle und tensorielle Behandlungsmöglichkeiten usw. gegeben. Wertvoll ist auch der Literaturnachweis. Sorgfältig durchgearbeitete Figuren verdienen Erwähnung. Geplant ist die Herausgabe eines dritten Teils, der sich mit der Behandlung der krummen Stäbe, Platten usw. und mit der Erweiterung der Theorie beschäftigen soll. Das Buch ist sehr beachtenswert. — H. Hörig.

Wien—Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Ergänzungswerk. Hrsg. von M. Wien und G. Joos. Bd. I: **Bandenspektren** von **W. Weizel.** XI u. 461 S., mit 139 Figuren. Leipzig 1931. Akadem. Verlagsgesellschaft. RM 43.—, geb. RM 45.—.

Seit Abfassung der entsprechenden Kapitel früherer Bände des Handbuchs der Experimentalphysik hat die Forschung auf dem Gebiete der Bandenspektren sehr große Fortschritte gemacht und ist in bezug auf die zweiatomigen Moleküle sogar zu einem gewissen Abschluß gekommen. Es ist daher sehr erfreulich, daß die jetzigen Herausgeber des Handbuchs M. Wien und G. Joos, sich entschlossen haben, in einem Ergänzungsband dieses Gebiet erneut mit modernen Mitteln und in größerem Umfange als vorher behandeln zu lassen. Dies ist um so mehr zu begrüßen, als es bisher nur ein einziges wirklich ausführliches Werk über dieses Gebiet gab (Report of the National Research Council), das aber vollständig veraltet ist. Gegenüber diesem und anderen weniger ausführlichen früheren Darstellungen hat das neue Buch von Weizel, dem alleinigen Bearbeiter, sehr große Vorzüge. Diese sind keineswegs nur in dem Umstand begründet, daß es später geschrieben wurde und in ihm die neueren Ergebnisse, die vieles klarer machen, mit berücksichtigt werden konnten, sondern haben ihre Ursache vor allem in der außerordentlichen Gabe des Verfassers zu systematischer und theoretisch fundierter Darstellung. Seine Behandlung des Gebietes ist erschöpfend, äußerst klar, übersichtlich und immer das wesentliche hervorhebend. Nach Ansicht des Ref. ist sie für einen Handbuchartikel als schlechthin vorbildlich zu bezeichnen. Die Art der Darstellung ist außerdem vielfach neuartig.

In den ersten drei Kapiteln des Buches wird die Theorie der Bandenspektren behandelt. Den einzelnen Kapiteln sind vorausgeschickt zwei kurze Abschnitte über das Molekülmodell und seine Bedeutung für die Systematik und über die Schrödingergleichung. Das erste Kapitel behandelt dann die Theorie der Terme zweiatomiger Moleküle. Die verschiedenen Energiegrößen im Molekül (Elektronenenergie, Schwingungsenergie und Rotationsenergie) und die zugehörigen Quantenzahlen werden eingehend besprochen, besonders die zahlreichen Möglichkeiten der Kopplung dieser drei Bewegungen und die überaus verschiedenartigen Termstrukturen, die sich daraus für die zweiatomigen Moleküle ergeben, ferner der Intensitätswechsel und was damit zusammenhängt, Isotopie- und Zeemaneffekt u. a. Das 2. Kapitel behandelt die Theorie der Struktur der Bandenspektren selbst d. h. der Übergänge zwischen den Termen. Ebenso wie das vorhergehende zeichnet sich auch dieses Kapitel durch straffe Gliederung des umfangreichen Stoffes und daher große Übersichtlichkeit aus. Nach Ableitung der verschiedenen Auswahl- und Intensitätsregeln wird die Struktur der einzelnen Banden in ihren mannigfachen Formen je nach der Multiplizität und den Kopplungsbedingungen besprochen, ferner die Struktur der Bandensysteme und Systemserien sowie die kontinuierlichen Bandenspektren. Das dritte Kapitel gibt die Theorie mehratomiger Moleküle, und zwar, da für diese über die Elektronenbewegung noch nicht viel bekannt ist, nur die Theorie der Schwingungen und Rotationen derselben.

Im vierten, letzten Kapitel, das die ganze zweite Hälfte des Buches einnimmt, werden in großer Vollständigkeit die Bandenspektren spezieller Moleküle besprochen und tabellarisch zusammengestellt — die Spektren der zweiatomigen Moleküle wohl bis Mitte 1931 ganz vollständig. Die Bedingungen, unter denen sie beobachtet werden, werden kurz angegeben. Die Struktur der einzelnen Systeme und ihre Deutung, die Dissoziation der verschiedenen Elektronenzustände u. a. wird jeweils eingehend kritisch diskutiert. Außer den Kanten- bzw. Nullinienformeln gibt der Verf. für die meisten Systeme auch die vollständigen Kantenschemata an, was die Benutzung für praktische Zwecke sehr erleichtert. Für jede Gruppe von Molekülen hat er die Konstanten für die verschiedenen Zustände in einer ausführlichen Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Von den mehratomigen Molekülen werden nur die Spektren der einfacheren behandelt, diese aber auch ziemlich vollständig.

Vermißt hat der Ref. einige Angaben über die Methode der Analyse der Feinstruktur einer Bande. Wenn sich dafür auch keine allgemeinen Regeln aufstellen lassen, so wären doch einige typische Beispiele für den, der praktisch einmal eine Bande analysieren will, von großem Nutzen gewesen.

Durch die Bemühungen von Mulliken ist die Frage einer international einheitlichen Bezeichnungsweise der Quantenzahlen usw. bei zweiatomigen Molekülen glücklich geregelt. Es ist ein weiterer Vorzug des Weizelschen Buches vor früheren Darstellungen dieses Gebietes, daß die neue Bezeichnungsweise durchweg in ihm benutzt wird. Nur in einigen unwesentlichen Punkten hat Weizel sie abgeändert. Unnötig scheint dem Ref. die Einführung des Namens „Teilbande" für alle zu einem bestimmten Schwingungssprung $v' \leftarrow\!\!\rightarrow v''$ gehörigen Rotationsübergänge, da das Wort „Bande" doch hierfür durchaus genügt und auch meist so benutzt wird. Auch in der englischen Literatur wird das Wort „band" in diesem Sinne verwendet. Der Verfasser selbst benutzt übrigens die Bezeichnung Teilbande nicht konsequent. Auch der Ausdruck „Tailbanden" (von tail bands, Schwanzbanden) für den rücklaufenden Teil einer Bandengruppe $\Delta v = \text{const}$ scheint nicht sehr glücklich zu sein.

Dem Handbuchcharakter des Weizelschen Artikels entspricht es, daß in ihm keine einzige Reproduktion eines Bandenspektrums oder einer einzelnen Bande wiedergegeben ist, wie man es für ein Lehrbuch erwarten würde. Überhaupt ist das Buch seinem ganzen Charakter nach zur Einführung für denjenigen, der sich noch nie mit Molekülspektren beschäftigt hat, wohl nicht so geeignet.

Von ganz außerordentlichem Wert ist dagegen das Buch für jeden, der sich mit Molekülspektren eingehender beschäftigt, einerseits wegen der hervorragenden systematischen Darstellung der theoretischen Grundlagen und andererseits wegen der erschöpfenden Behandlung des ganzen experimentellen Materials. Auch als Nachschlagewerk für denjenigen, der sich nur über irgendein spezielles Molekül und seine Konstanten orientieren will, hat es unschätzbaren Wert. Es wird bestimmt für lange Zeit das Standardwerk auf diesem Gebiet sein und bleiben. Die Gefahr einer raschen Veraltung besteht wohl nur für den verhältnismäßig kurzen Teil, der über mehratomige Moleküle handelt.

G. Herzberg

M. Á. Lafay, Cours de Physique. Tome 1, Acoustique-Elektricité. 4° carré; 652 Seiten, 417 Fig. Preis 125 fr. Tome 2, Thermodynamique-Optique. 736 Seiten, 339 Fig. Preis 125 fr. Paris 1930—31. Gauthier-Villars.

Die beiden Bände enthalten in zusammen 63 „Lektionen" die gesamte Physik mit Ausnahme der Mechanik. Der Charakter des Werkes ähnelt dem des (etwa dreimal so umfangreichen) Handbuches von Wüllner, sowohl in der gemäßigten Anwendung von „höherer Mathematik", als in der Bevorzugung der alten, klassischen Physik auf Kosten ihrer modernen Errungenschaften. Besonders gut gelungen erscheinen die Kapitel über Thermodynamik und Kristalloptik, während beispielsweise bei der Messung der Lichtgeschwindigkeit zwar die Arbeiten von Römer, Bradley, Fizeau, Cornu und Foucault besprochen werden, nicht aber die neueren Versuche von Michelson. Bei der Gasverflüssigung wird hervorgehoben, daß es Kamerlingh-Onnes 1908 gelang, auch Helium zu verflüssigen, aber man findet nichts darüber, daß dieses Experiment in neuerer Zeit mit Erfolg wiederholt wurde. Als einzige e/m-Bestimmung ist die von Bucherer (1910) angegeben usw. Erst in den drei letzten Lektionen des 2. Bandes sind moderne Fragen wie Isotopen, Bohrsche Theorie, Lichtquanten, Comptoneffekt usw. kurz behandelt.

v. Angerer.

Paul H. Prausnitz und Josef Reitstötter (Berlin), Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten. XII, 307 S., mit 54 Abb. (Bd. XXIV der Sammlung „Wissenschaftliche Forschungsberichte"). Dresden 1931. Theodor Steinkopff. Preis RM 18.50, geb. RM 20.—.

Ausgehend von der klassischen Ableitung der ζ-Werte aus den Formeln von Helmholtz und von

Smoluchowski wird die gesamte Literatur der elektrophoretischen und elektroosmotischen Erscheinung einer kritischen Durchsicht und Würdigung unterzogen. Die Verfasser begnügen sich hierbei aber nicht etwa mit einer reinen Darbietung des bisher Erkannten, sondern versuchen darüber hinaus auch stets auf Zusammenhänge hinzuweisen, bestehende Unklarheiten aufzudecken und das Gemeinsame und Verbindende der einzelnen Forschungsrichtungen herauszuschälen. Es ist so eine, gleicherweise die wissenschaftlichen Erkenntnisse und Beobachtungen, wie die technischen Erfindungen unter Berücksichtigung der gesamten in- und ausländischen Patentliteratur kritisch beachtende Schrift entstanden, an der niemand vorbeigehen kann, der irgendwie mit Kolloiden, gleichgültig ob in der Forschung oder Technik, zu tun hat. Reger.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Systemnummer 59: Eisen, Teil B (Verbindungen). Lieferung 4. Hrsg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, R. J. Meyer und Erich Pietsch. Gr.-8°. 215 S., mit 8 Fig. 8. Aufl. Berlin 1931. Verlag Chemie G.m.b.H. RM 35.—, Subskr. RM 28.—.

Die vorliegende Lieferung des Handbuchs der Anorganischen Chemie enthält Fortsetzung und Beschluß der kürzlich schon angezeigten eingehenden und wieder durch klare Diagramme erläuterten Darstellung der Eisenzyan-Verbindungen und ihrer Abkömmlinge, ferner die Verbindungen des Eisens mit den Elementen: Silizium, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut. Angeschlossen sind „Allgemeine Reaktionen der Eisensalze", eine sehr dankenswerte Rubrik, da sich die allgemeinen analytischen, chemischen, elektro-chemischen, kinetischen Eigenschaften der Fe(II)- und Fe(III)-Ionen bei den einzelnen, vorher geschilderten Verbindungen nicht sinnreich unterbringen, und, wenn doch, nicht wieder auffinden lassen. Eine zweckmäßige Einteilung dieses Abschnitts erlaubt demgegenüber, sich rasch über jede einschlägige physikalische-chemische Frage gründlich zu orientieren bzw. Quellen zu finden.

G.-M. Schwab.

City Noise, Bericht der Noise Abatement Commission, Department of Health. City of New York 1930. 308 S.

Das Buch stellt einen Bericht der New Yorker Lärmabwehrkommission dar, die sich das Ziel gesetzt hat, den Großstadtlärm in New York zu untersuchen und seine Bekämpfung in die Wege zu leiten. Der Inhalt setzt sich aus einzelnen Artikeln und Radiovorträgen der Kommissionsmitglieder zusammen. Physiker und Ingenieure, Nerven- und Ohrenärzte, Verwaltungsbeamte usw. haben sich zusammengefunden, um das Problem von allen Seiten zu beleuchten. Die Form der Darstellung ist durchaus populär; denn das Buch richtet sich an alle Kreise der Bevölkerung: jeder einzelne soll zur Unterdrückung des Großstadtlärms beitragen. In zahllosen Beispielen wird gezeigt, wie das zu geschehen hat. Ausführlich behandelt wird unter anderem der durch die Autohupen verursachte Lärm. Die Intensität der guten Autohupe soll die mittlere Lautstärke des Verkehrslärmes nur wenig übertreffen. Daher wurde in den Hauptstraßen und Plätzen von New York dieser Mittelwert bestimmt, und die verschiedenen Typen der Autohupen auf ihre Eignung hin geprüft. In dieser Art ist eine Unmenge Material zusammengetragen worden. Zahlreiche Abbildungen, Zeitungsausschnitte und Kurven beleben den Text. Bei einer Würdigung des Buches ist zu beachten, daß es keine wissenschaftlichen Abhandlungen enthält, sondern daß es die breite Öffentlichkeit und vor allen Dingen den Ingenieur für die Lärmdämpfung interessieren soll. K. Schuster.

Himmelsalmanach für das Jahr 1932. Mit 11 Figurentafeln für die Monde des Jupiter (Sonderdruck aus der Zeitschrift „Die Himmelswelt". XLI, H. 8/9) 8°. 40 S. Berlin u. Bonn 1932. Ferd. Dümmler. RM 2.50.

Der Inhalt des Himmelsalmanachs ist gegen die vorhergehenden Jahrgänge geändert. Er ist noch mehr als bisher den allgemeinen Bedürfnissen des Liebhaberastronomen angepaßt unter Verzicht auf diejenigen Angaben und Ephemeriden, die der auf speziellen Gebieten arbeitende Amateur doch besser in einem größeren Jahrbuch einsieht.

A. Kopff.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der R. Università in Milano (Italien) Dott. Ettore Viviani für Industrielle Chemie, an der Universität Leipzig Dr. Heinrich Carlsohn für Chemie, an der Universität Heidelberg Dr. med. Dr. Ing. Wilhelm Dirschel für Chemie, an der Universität Jena Dr. Karl Gleu für Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Chemie an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Edmund Speyer zum a. o. Professor ebenda.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für Agrikulturchemie an der Universität Jena Hofrat Dr. Heinrich Immendorff.

Gestorben: Der Abteilungsvorsteher am Geodätischen Institut in Potsdam Professor Dr. Karl Gustav Foerster, der Professor der Chemie an der argentinischen Universität Cordoba Dr. Ludwig Harperath, der frühere ord. Professor der Astronomie an der Universität Kiel und ehemaliger Direktor der Sternwarte daselbst Geh. Regierungsrat Dr. Paul Harzer.

Angebote.

Es ist zu verkaufen:

Zeitschrift für technische Physik
Jahrg. 1–12 cplt. ungebunden

Physikalische Berichte
Jahrgang 1–8 cplt. gebunden
Jahrg. 9–12 cplt. ungebunden

Angebote unter **S. H. 37** an die Geschäftsstelle der Physikalischen Zeitschrift

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.